

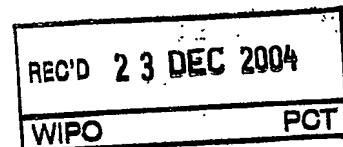
29.11.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 7月30日



出願番号  
Application Number: 特願2004-224771

[ST. 10/C]: [JP2004-224771]

出願人  
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構

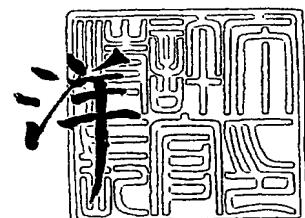


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 K056P36  
【提出日】 平成16年 7月30日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07F 7/08  
C08G 61/00

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市千種区北千種1-9番地 1-214号  
【氏名】 山口 茂弘

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市千種区四谷通2-2 本山ハイツ5B  
【氏名】 徐 彩虹

【特許出願人】  
【識別番号】 503360115  
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構

【代理人】  
【識別番号】 100080034  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 原 謙三  
【電話番号】 06-6351-4384

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-378923  
【出願日】 平成15年11月 7日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003229  
【納付金額】 16,000円

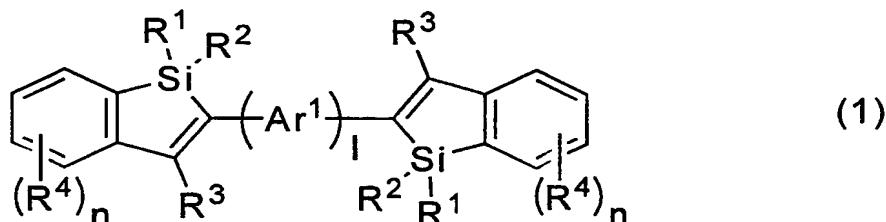
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0316432

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記式(1)で示される、

【化1】



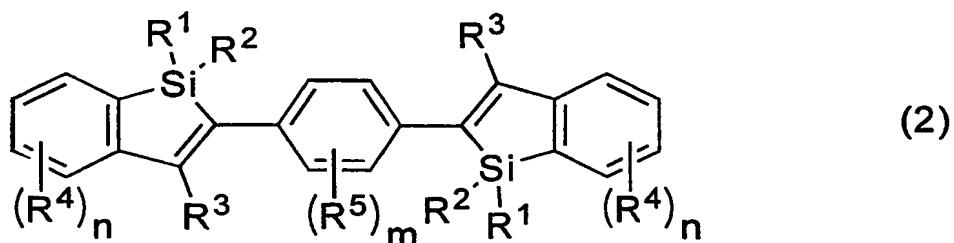
の構造を有し、

式(1)中、Ar<sup>1</sup>は、アリーレン基、置換アリーレン基、オリゴアリーレン基、置換オリゴアリーレン基、2価の複素環基、2価の置換複素環基、2価のオリゴ複素環基、または2価の置換オリゴ複素環基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、置換ヒドロキシメチル基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、Iは、0または1の値であり、nは、0~4の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

【請求項2】

下記式(2)で示される、

【化2】



の構造を有し、

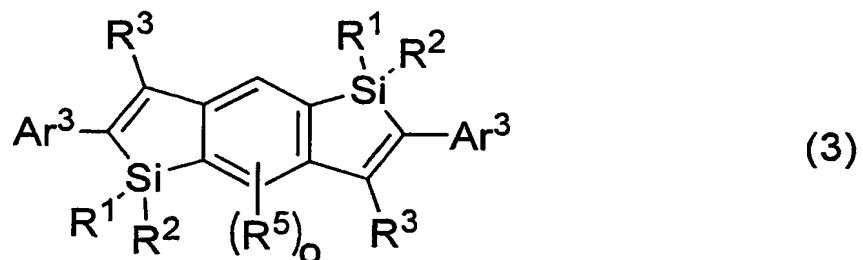
式(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、置換ヒドロキシメチル基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、Iは、0または1の値であり、nは、0~4の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

アルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、置換ヒドロキシメチル基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、mは0～4の値であり、nは0～5であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

【請求項3】

下記式(3)で示される、

【化3】



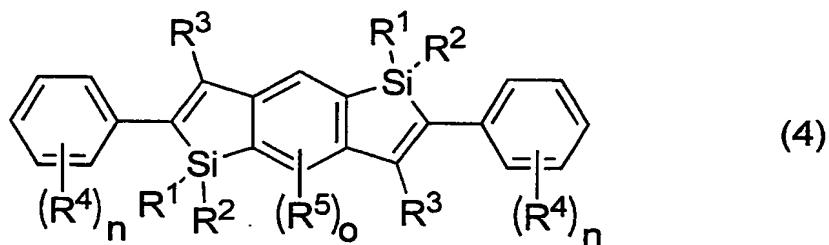
の構造を有し、

【式中、Ar<sup>3</sup>は、アリール基、置換アリール基、2価のオリゴアリーレン基、2価の置換オリゴアリーレン基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、または1価の置換オリゴ複素環基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、置換ヒドロキシメチル基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>5</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、oは0～2の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

【請求項4】

下記式(4)で示される、

## 【化4】



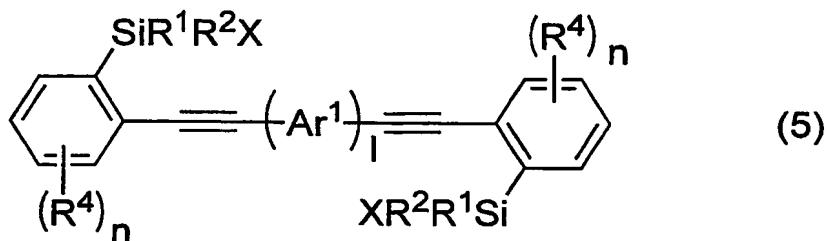
の構造を有し、

[式(4)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、置換ヒドロキシメチル基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、nは0～5の値であり、oは0～2の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。]

## 【請求項5】

下記式(5)で示される、

## 【化5】



の構造を有し、

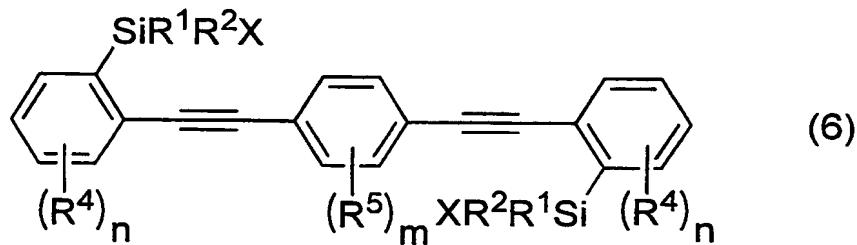
式(5)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基を示し、Ar<sup>1</sup>は、アリーレン基、置換アリーレン基、オリゴアリーレン基、置換オリゴアリーレン基、2価の複素環基、2価の置換複素環基、2価のオリゴ複素環基、または2価の置換オリゴ複素環基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル

基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、1は0または1の値であり、nは0～4の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体。

## 【請求項6】

下記式(6)で示される、

## 【化6】



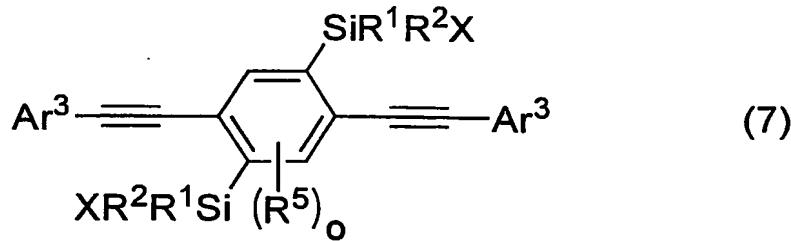
の構造を有し、

式(6)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、m、nは、独立に、0～4の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体。

## 【請求項7】

下記式(7)で示される、

## 【化7】



の構造を有し、

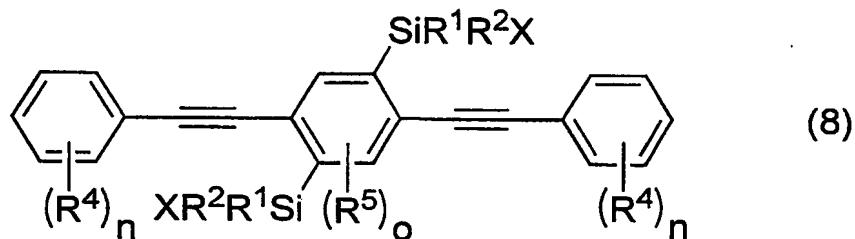
式(7)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基を示し、Ar<sup>3</sup>は、アリール基、置換アリール基、2価のオリゴアリーレン基、2価の置換オリゴアリーレン基、1価の複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、または1価の置換複素環基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基

、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>5</sup>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、ポリル基、置換ポリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、oは、0～2の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体。

【請求項8】

下記式(8)で示される、

【化8】



の構造を有し、

式(8)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、または置換スタンニル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、置換ポリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、nは、0～5の値であり、oは、0～2の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体。

【請求項9】

請求項5に記載の多環縮環型π共役有機材料の合成中間体を、金属還元剤と反応させてジアニオン中間体を生成した後、

ジアニオン中間体を求電子剤で捕捉することにより、請求項1に記載の多環縮環型π共役有機材料を得ることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の製造方法。

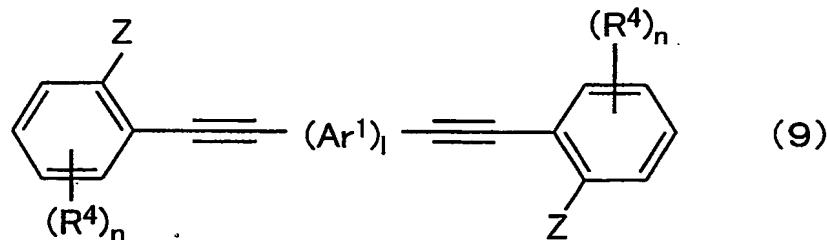
【請求項10】

請求項7に記載の多環縮環型π共役有機材料の合成中間体を、金属還元剤と反応させてジアニオン中間体を生成した後、

ジアニオン中間体を求電子剤で捕捉することにより、請求項3に記載の多環縮環型π共役有機材料を得ることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の製造方法。

【請求項11】

下記式(9)で示される、  
【化9】



の構造を有し、

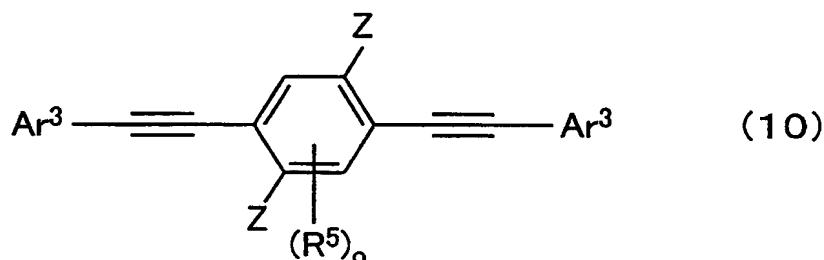
式(9)中、Zは、臭素原子またはヨウ素原子を示し、R⁴は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、ボリル基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、1は、0または1の値である原料を、有機金属塩基によりジメタル化した後、

有機ケイ素試薬で捕捉することにより、請求項5に記載の合成中間体を得ることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体の製造方法。

【請求項12】

下記式(10)で示される、

【化10】



の構造を有し、

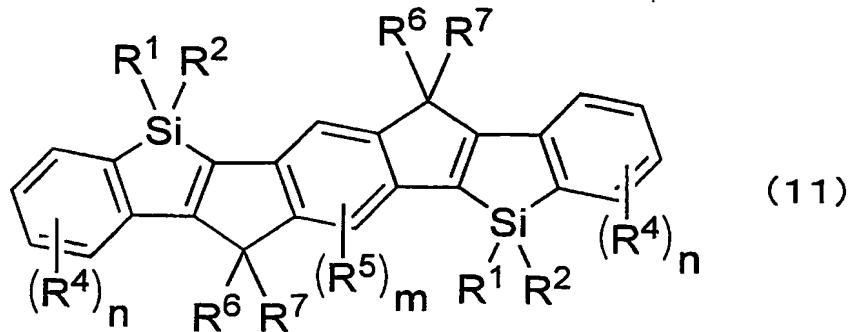
式(10)中、Zは、臭素原子またはヨウ素原子を示し、Ar³は、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、2価のオリゴアリーレン基、2価の置換オリゴアリーレン基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、または1価の置換複素環基を示し、R⁵は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、ボリル基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、○は、0~2の値である原料を、有機金属塩基によりジメタル化した後、

有機ケイ素試薬で捕捉することにより、請求項7に記載の合成中間体を得ることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体の製造方法。

【請求項13】

下記式(11)で示される、

## 【化11】



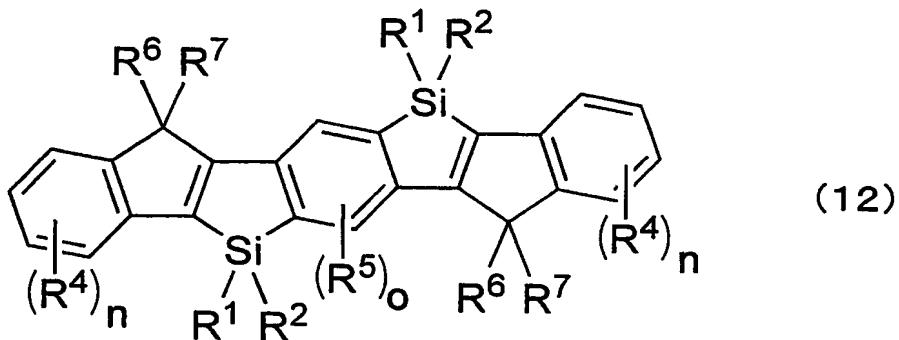
の構造を有し、

上記式(11)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、ボリル基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は2価のビアリール基を示し、mは0～2の値、nは0～4の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

## 【請求項14】

下記式(12)で示される、

## 【化12】



の構造を有し、

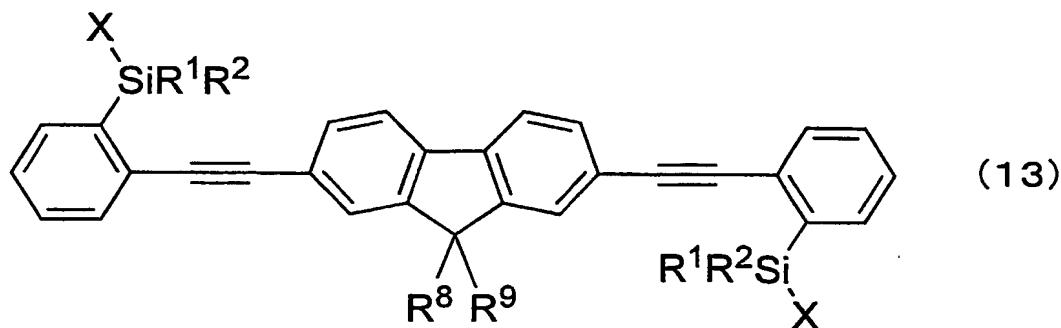
上記式(12)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリ

ールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、ボリル基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は2価のビアリール基を示し、oは0～2の値、nは0～4の値であることを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

【請求項15】

下記式(13)で示される、

【化13】



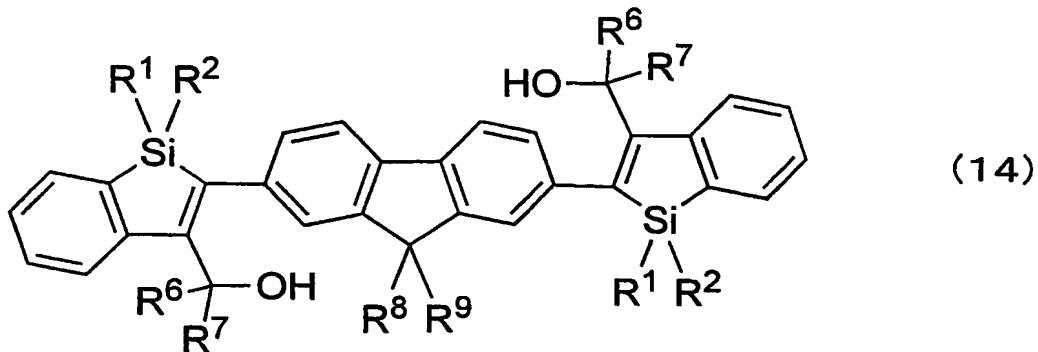
の構造を有し、

上記式(13)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価のビアリール基を示し、Xは、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基を示すことを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体。

【請求項16】

下記式(14)で示される、

【化14】



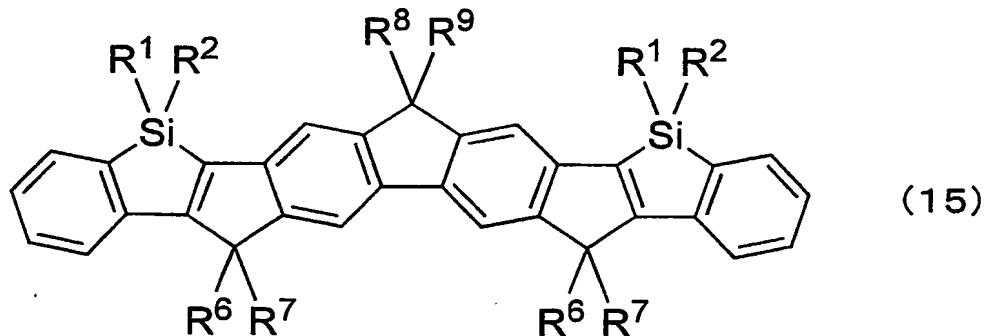
の構造を有し、

上記式(14)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は2価のビアリール基を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価のビアリール基を示すことを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

【請求項17】

下記式(15)で示される、

【化15】



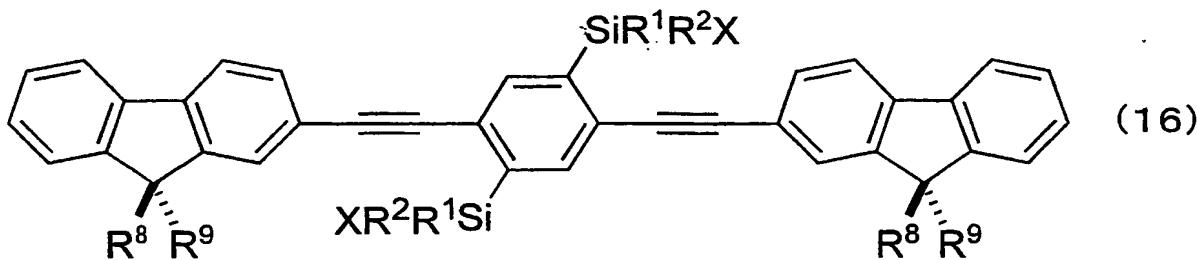
の構造を有し、

上記式(15)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は2価のビアリール基を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価のビアリール基を示すことを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

【請求項18】

下記式(16)で示される、

## 【化16】



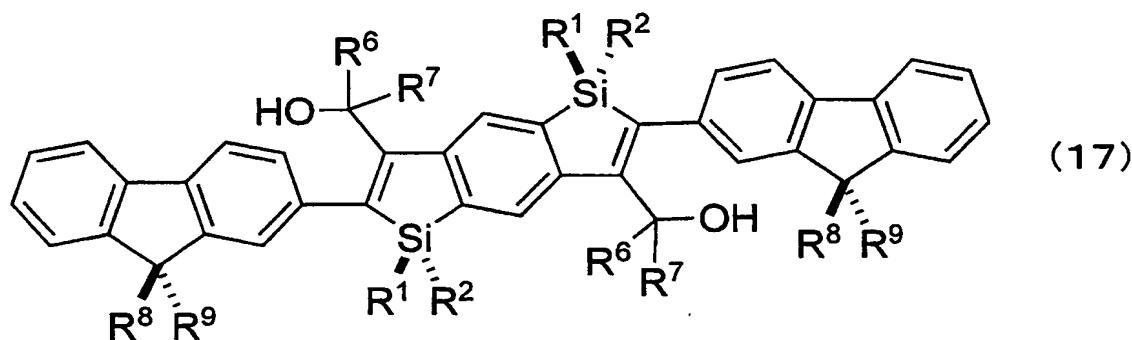
の構造を有し、

上記式(16)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価のビアリール基を示し、Xは、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基を示すことを特徴とする多環縮環型π共役有機材料の合成中間体。

## 【請求項19】

下記式(17)で示される、

## 【化17】



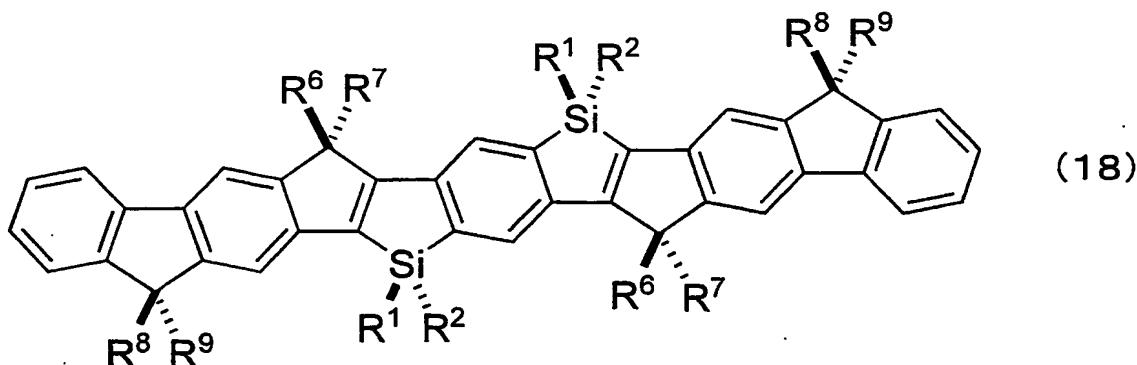
の構造を有し、

上記式(17)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は2価のビアリール基を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価のビアリール基を示すことを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

## 【請求項20】

下記式(18)で示される、

## 【化18】



の構造を有し、

上記式(18)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、置換アリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は2価のビアリール基を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいはR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は2価のビアリール基を示すことを特徴とする多環縮環型π共役有機材料。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、その合成中間体、多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法、および多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機電界発光（EL）素子に応用可能な高効率発光および電荷輸送特性を有する多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、およびその合成中間体、並びにそれらの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、電界発光（EL）する発光素子を用いた表示装置は、小電力化や薄型化が可能したことから、種々研究され、さらに、有機材料から成るEL発光素子は、軽量化や大型化が容易なことから活発に検討されてきた。

## 【0003】

特に、光の三原色の一つである青色をはじめとする発光特性を有する有機材料の開発、および正孔、電子などの電荷輸送能（半導体や超電導体となる可能性を有する）を備えた有機材料の開発については、高分子化合物、低分子化合物を問わずこれまで活発に研究されてきた。

【非特許文献1】M. Serby, S. Ijadi-Maghsoodi, and T. J. Barton, XXXIIIrd Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstract No. PA-35, April 6-8, 2000, Saginaw, Michigan, USA

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、色純度、発光効率の点、あるいはキャリヤー移動度およびキャリヤー注入の点で本当に優れた特性を備えた有機材料は依然限られている。現在、この分野の最大の課題の一つとなっている。

## 【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、有機電界発光（EL）素子に用いる発光材料あるいは電荷輸送材料として応用可能な優れた特性を発揮できる新規な多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、およびその合成中間体、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

## 【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、下記の式（1）ないし（3）で示される構造を有する化合物およびその製造方法を新たに見出し、それらが高い発光特性を示すことを見いだし、本発明を完成した。

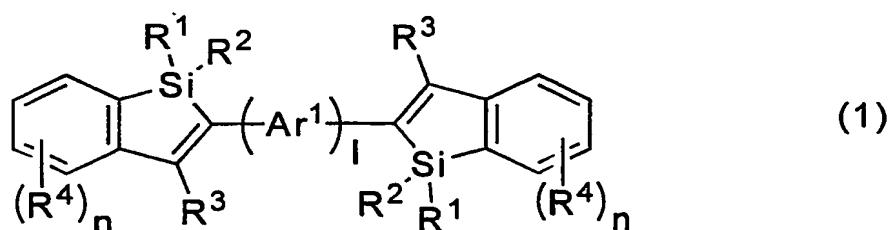
## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、上記課題を解決するために、下記式（1）で示される、

## 【0008】

## 【化1】



## 【0009】

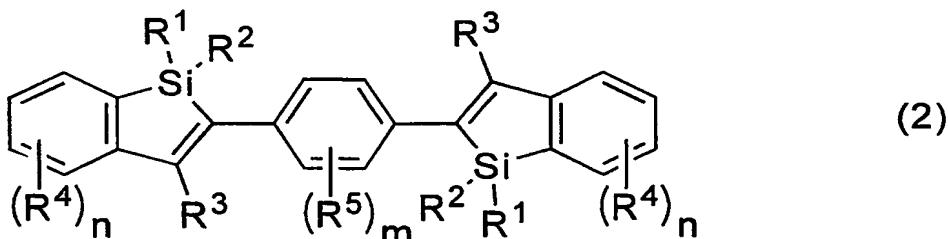
の構造を有することを特徴としている。

【0010】

上記多環縮環型  $\pi$  共役有機材料では、下記式（2）で示される、

【0011】

【化2】



【0012】

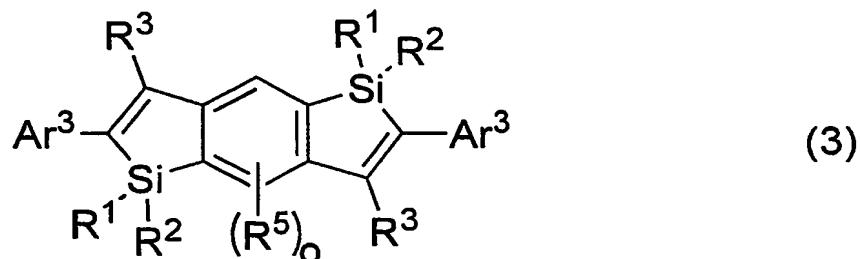
の構造を有するものであってもよい。

【0013】

本発明に係る他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、上記課題を解決するために、下記式（3）で示される、

【0014】

【化3】



【0015】

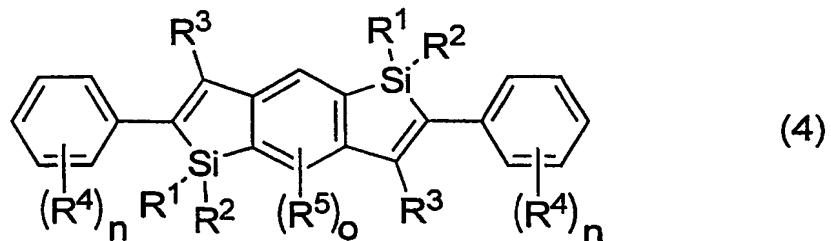
の構造を有することを特徴としている。

【0016】

上記多環縮環型  $\pi$  共役有機材料においては、下記式（4）で示される、

【0017】

【化4】



【0018】

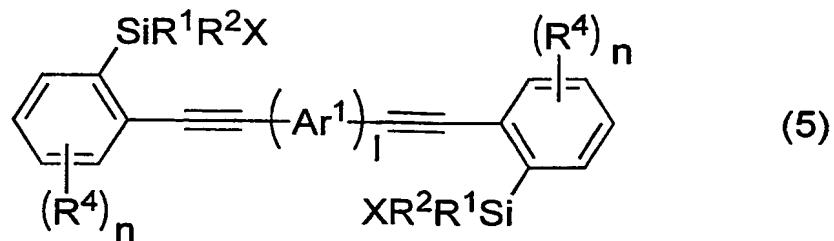
の構造を有するものであってもよい。

【0019】

本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、前記課題を解決するために、下記式（5）で示される、

【0020】

【化5】



【0021】

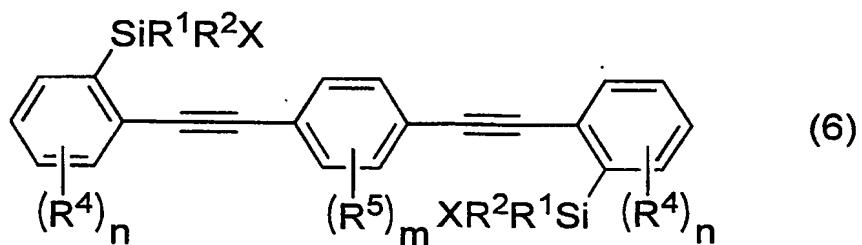
の構造を有することを特徴としている。

【0022】

上記合成中間体では、下記式（6）で示される、

【0023】

【化6】



【0024】

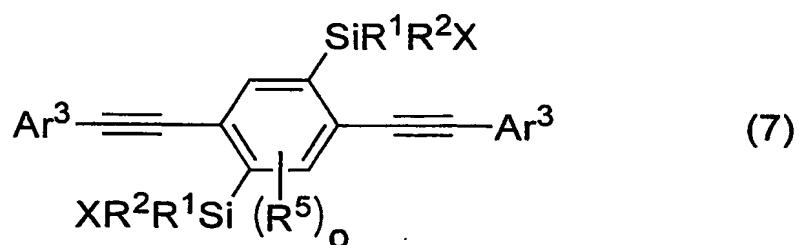
の構造を有するものであってもよい。

【0025】

本発明に係る他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、前記課題を解決するためには、下記式（7）で示される、

【0026】

【化7】



【0027】

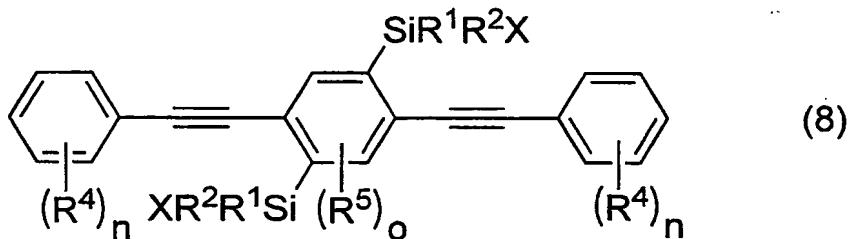
の構造を有することを特徴としている。

【0028】

上記合成中間体においては、下記式（8）で示される、

【0029】

【化8】



【0030】

の構造を有するものであってもよい。

【0031】

本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、前記式（5）に記載の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体を、金属還元剤と反応させてジアニオン中間体を生成した後、ジアニオン中間体を求電子剤で捕捉することにより、前記式（1）に記載の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料を得ることを特徴としている。

【0032】

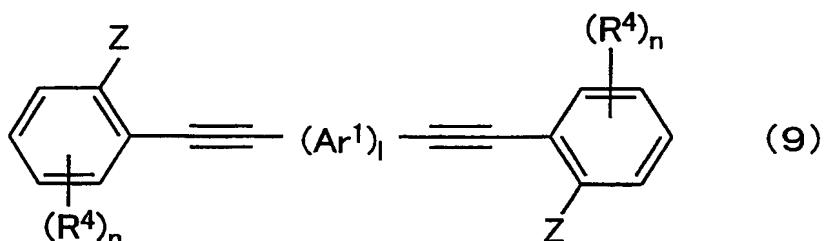
本発明に係る他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、前記式（7）に記載の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体を、金属還元剤と反応させてジアニオン中間体を生成した後、ジアニオン中間体を求電子剤で捕捉することにより、前記式（3）に記載の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料を得ることを特徴としている。

【0033】

本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体の製造方法は、下記式（9）で示される。

【0034】

【化9】



【0035】

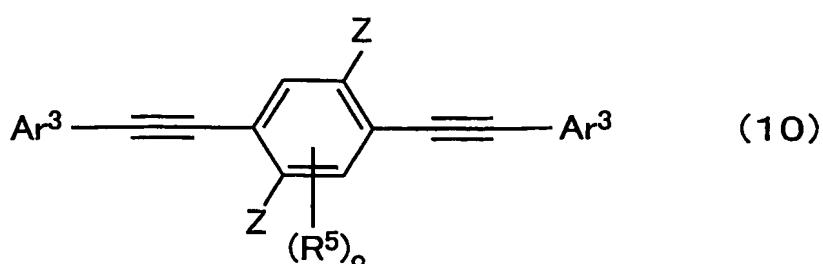
の構造を有する原料を、有機金属塩基によりジメタル化した後、有機ケイ素試薬で捕捉することにより、前記式（5）に記載の合成中間体を得ることを特徴としている。

【0036】

本発明に係る他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体の製造方法は、下記式（10）で示される。

【0037】

【化10】



## 【0038】

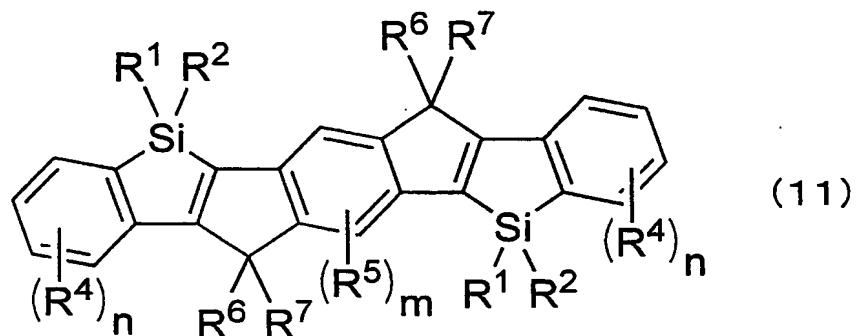
の構造を有する原料を、有機金属塩基によりジメタル化した後、有機ケイ素試薬で捕捉することにより、前記式(7)に記載の合成中間体を得ることを特徴としている。

## 【0039】

本発明に係るさらに他の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記式(11)で示される、

## 【0040】

## 【化11】



## 【0041】

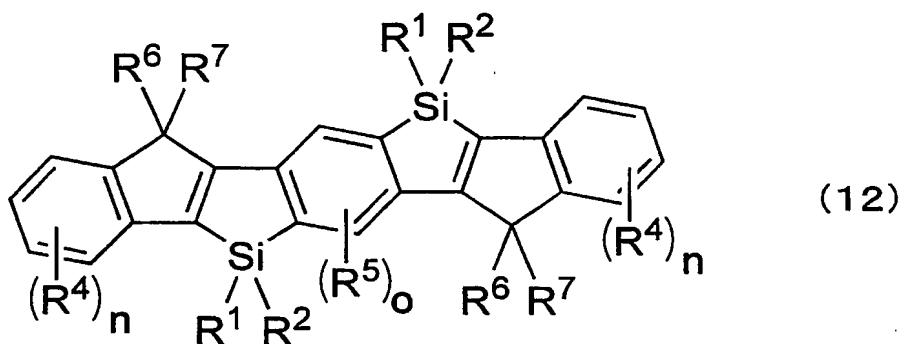
の構造を有することを特徴としている。

## 【0042】

本発明に係るさらに他の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記式(12)で示される、

## 【0043】

## 【化12】



## 【0044】

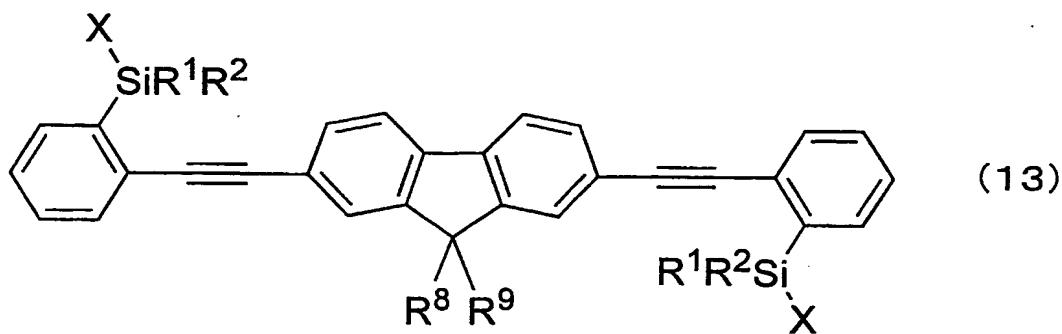
の構造を有することを特徴としている。

## 【0045】

本発明に係るさらに他の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料の合成中間体は、前記課題を解決するため、下記式(13)で示される、

## 【0046】

【化13】



【0047】

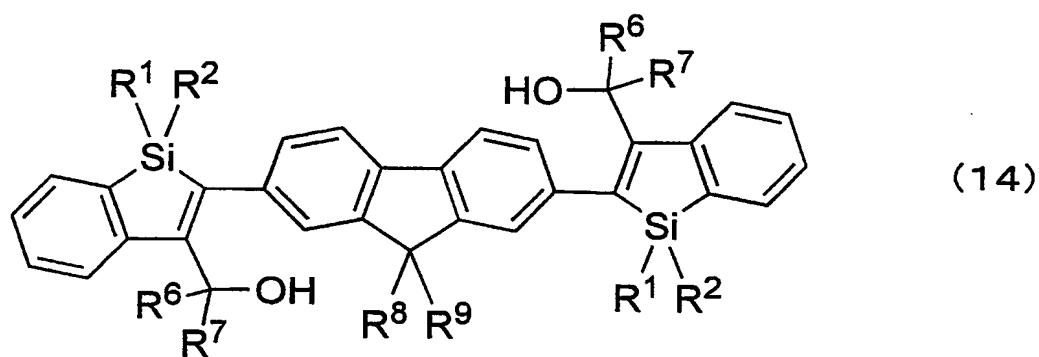
の構造を有することを特徴としている。

【0048】

本発明に係るさらに他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記式 (14) で示される、

【0049】

【化14】



【0050】

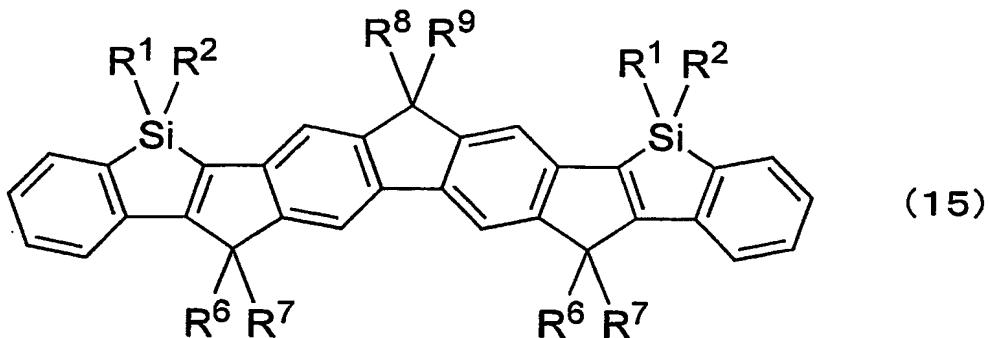
の構造を有することを特徴としている。

【0051】

本発明に係るさらに他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記式 (15) で示される、

【0052】

【化15】



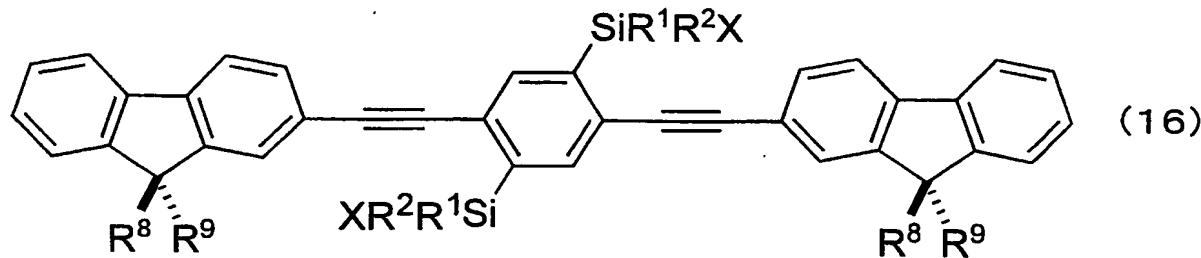
【0053】

の構造を有することを特徴としている。

【0054】

本発明に係るさらに他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、前記課題を解決するため下記式(16)で示される。

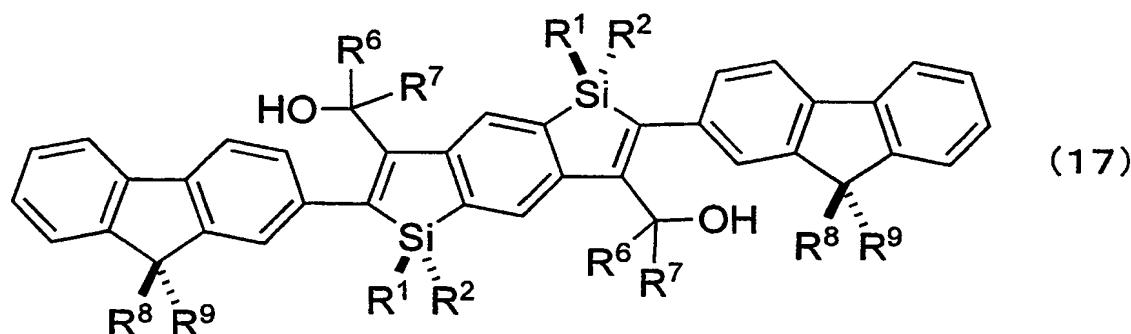
【0055】  
【化16】



【0056】  
の構造を有することを特徴としている。

【0057】  
本発明に係るさらに他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記課題を解決するため下記式(17)で示される。

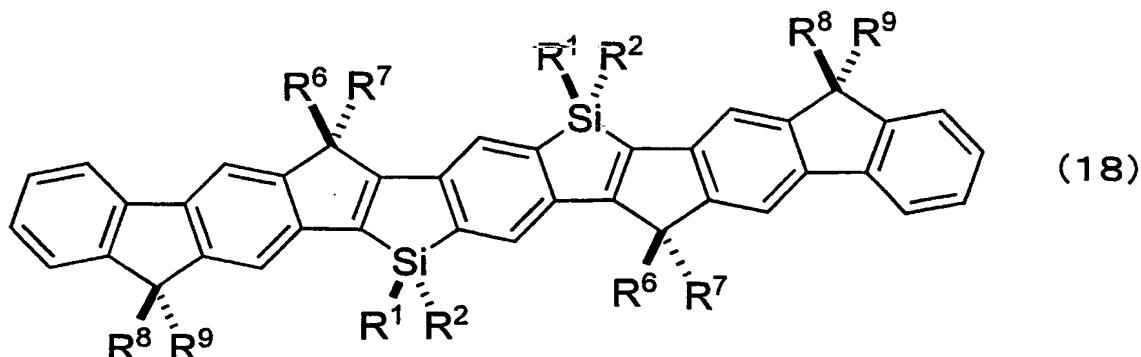
【0058】  
【化17】



【0059】  
の構造を有することを特徴としている。

【0060】  
本発明に係るさらに他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記課題を解決するため下記式(18)で示される。

【0061】  
【化18】



【0062】  
の構造を有することを特徴としている。

【0063】

上記の各式（1）ないし（18）の何れかに記載の各略称については、以下の通りである。

【0064】

$A_r^1$ は、アリーレン基、置換アリーレン基、オリゴアリーレン基、置換オリゴアリーレン基、2価の複素環基、2価の置換複素環基、2価のオリゴ複素環基、または2価の置換オリゴ複素環基を示す。

【0065】

$A_r^3$ は、アリール基（aryl-）、置換アリール基、1価のオリゴアリーレン基、1価の置換オリゴアリーレン基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、または1価の置換オリゴ複素環基を示す。

【0066】

$R^1$ 、 $R^2$ は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基（allyl-）、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。

【0067】

$R^3$ は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、置換ヒドロキシメチル基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。

【0068】

$R^4$ 、 $R^5$ は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、ボリル基、置換ボリル基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。

【0069】

$R^6$ 、 $R^7$ は独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、またはアリル基を示すか、あるいは $R^6$ 、 $R^7$ は互いに2価のビアリール基を示す。

【0070】

$R^8$ 、 $R^9$ は独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、置換アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリル基、シリル基、置換シリル基、アシル基、または1価の複素環基を示すか、あるいは $R^8$ 、 $R^9$ は互いに2価のビアリール基を示す。

【0071】

1は、0または1の値である。 $n$ 、 $m$ は、独立に、0～4の値である。 $o$ は、0～2の値である。ただし、式（4）および式（8）では、 $n$ は0～5の値である。

【0072】

$X$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基を示す。 $Z$ は、臭素原子またはヨウ素原子を示す。

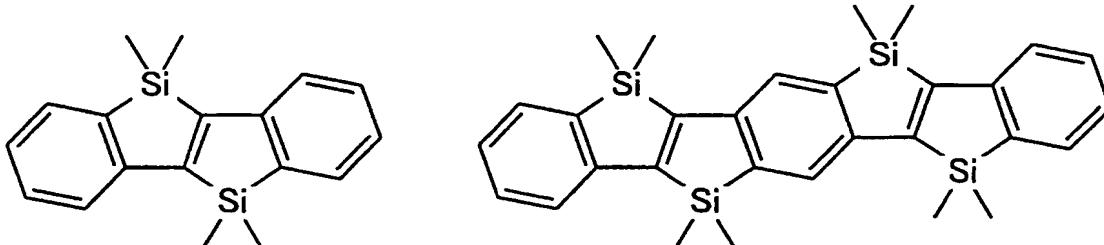
【発明の効果】

## 【0073】

高発光効率および高電荷輸送能を発揮できる材料設計として、高い平面性を備えた $\pi$ 共役系骨格を有する分子を構築することが挙げられる。その一つの例として、本発明者らは、下記のtrans-スチルベン骨格をケイ素置換基で架橋し平面に固定したケイ素架橋スチルベン骨格を基本構造に有する化合物の合成法を見出した。

## 【0074】

## 【化19】



## ケイ素架橋スチルベンおよびその誘導体

## 【0075】

さらに、本発明者らは、この骨格の高発光特性などの特徴を保持したまま、構造修飾のフレキシビリティを付加した化合物として前記各式（1）ないし（3）に示した、有機ケイ素を含む多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料を見出した。

## 【0076】

これらの化合物は、そのまま、高効率発光有機材料や電荷輸送有機材料としての高性能電子材料として使用できるばかりでなく、高分子の新たな構成単位としても有用なものであることが期待できる。

## 【0077】

有機ケイ素を含む化合物としては、5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンが、非特許文献1に示す合成方法により得られることが知られている。

## 【0078】

しかし、その合成方法は、特殊な高温熱分解反応によるものであり、（1）大量合成に向かない、（2）高分子合成に必要な官能基をもつ誘導体の合成に向かない、および（3）多環縮環型の化合物の合成に応用できないといった合成上の致命的な制約があった。

## 【0079】

よって、これまで、有機ケイ素を含む多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料である、上記各化合物に関する有効な合成法は全く知られていなかった。

## 【0080】

この点を克服すべく、今回、概念的に新しい合成法を用いて、前記各式（1）ないし（4）に示した各有機材料の製造方法の開発に取り組み、本発明の製造方法に至った。本発明で示される分子内還元的環化反応を用いた製造方法は、シラインデン骨格を基本構造にもつ $\pi$ 共役電子系有機材料の初めての効率的一般的合成法である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0081】

本発明の実施の形態について説明すると以下の通りである。

## 【0082】

本発明に係る多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、下記の各反応式に示すように、出発原料を、有機金属塩基によりジメタル化した後、有機ケイ素試薬で捕捉することにより、合成中間体を得、続いて、上記合成中間体を、金属還元剤との反応により分子内還元的環化反応を進行させてジアニオン中間体を生成した後、ジアニオン中間体を求電子剤で捕捉するこ

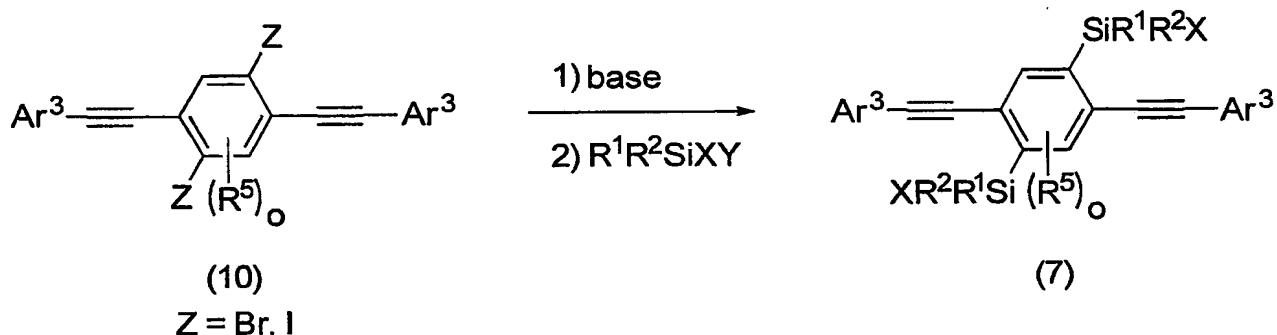
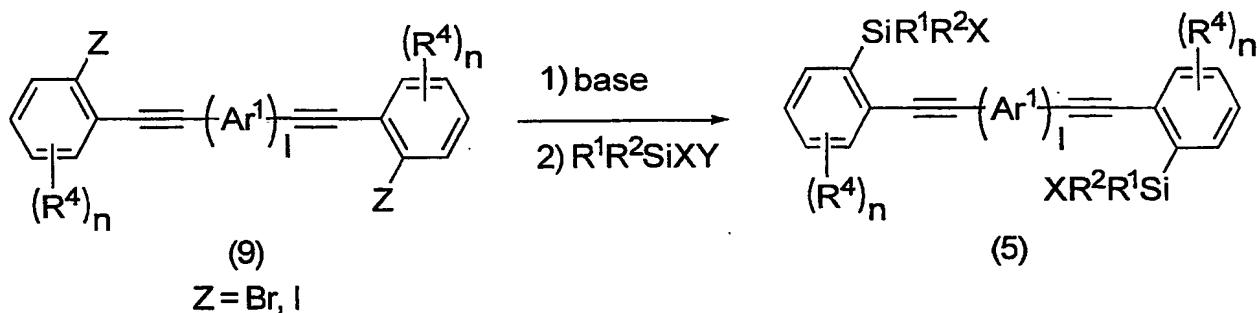
とにより得られるものである。

【0083】

まず、下記の式(5)、式(7)で示される各合成中間体の合成法についてそれぞれ以下に説明する。

【0084】

【化20】



【0085】

式(9)、式(10)にてそれぞれ示される各原料について、それぞれ、有機金属塩基を用いたハロゲン-メタル交換反応によりジメタル化した後、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiXY}$ の一般式で表される有機ケイ素試薬で捕捉することにより、式(5)、式(7)で示される各合成中間体をそれぞれ合成できる。

【0086】

この際、用いる有機金属塩基としては、 $n\text{-BuLi}$ 、 $s\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuLi}$ などの有機リチウム試薬、アルキルグリニヤール試薬、アルキルマグネシウムアミド、などの有機マグネシウム試薬、あるいはアルキル亜鉛試薬が使用できる。このうち、 $t\text{-BuLi}$ を用いてTHF中でメタル化を行うとき、最も収率がよい。

【0087】

また、有機ケイ素試薬 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiXY}$ において、X、Yは、独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルfonylオキシ基、アルキルスルfonylオキシ基、スタンニル基、または置換スタンニル基を示す。

【0088】

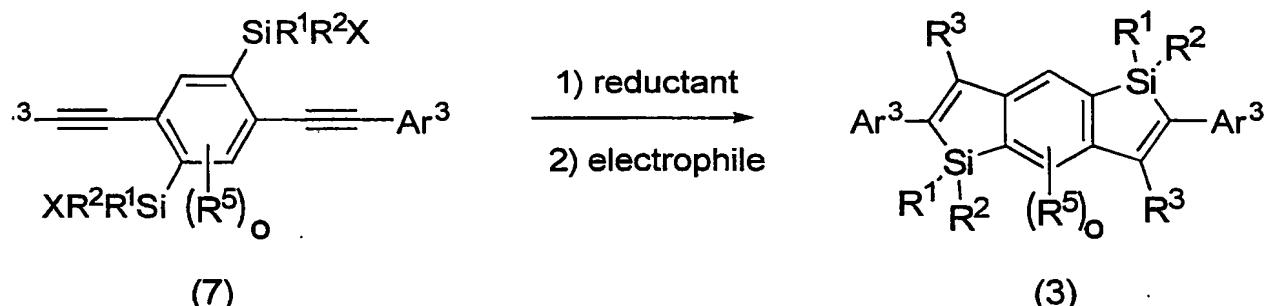
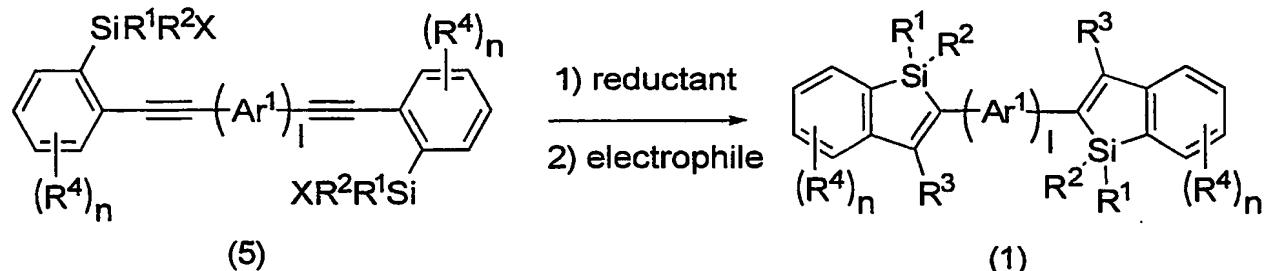
式(5)、式(7)において、Xとしては、水素原子またはアルコキシ基が特に有用である。Xとしての水素原子を有する化合物の合成には、有機ケイ素試薬 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiXY}$ として、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiHCl}$ などが使用できる。

【0089】

Xとしてのアルコキシ基を有する化合物の合成には、有機ケイ素試薬 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiXY}$ として、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si(OR)}_2$ または $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiC}_1(\text{NR}_2)$ が使用できる。後者の場合には、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiC}_1(\text{NR}_2)$ と一旦反応させた後、単離せずに、そのまま塩化アンモニ

ウムなどの酸触媒存在下、アルコホリシスすることにより目的生成物を得ることができること

【0090】  
【化21】



[0091]

次に、分子内還元的環化反応について、上記の各反応式の基づき説明する。まず、式(5)、式(7)で示される各化合物を金属還元剤とそれぞれ反応させることにより、分子内還元的環化反応が進行してジアニオン中間体が生成し、このジアニオン中間体をさらに求電子剤(electrophile)で捕捉することにより、式(1)、式(3)で示される環化生成物である、本発明に係る多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料がそれぞれ得られる。

[0092]

この際、金属還元剤 (reductant) としては、リチウム、リチウムナフタレニド、リチウムビフェニリド、リチウム(4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニリド)、リチウム[8-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレニド]、リチウム／液化アンモニア、ナトリウム、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリド、ナトリウム(4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニリド)、ナトリウム[8-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレニド]、ナトリウム／液化アンモニア、カリウム、カリウムグラファイトなどが使える。

[0093]

反応に用いる溶媒としては、THFの他、ジエチルエーテルやジメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒が使える。反応温度は、-78度から+50度、好ましくは、-20度から+30度で行うことができる。

[0094]

この反応の特徴としては、生成する中間体がジアニオン種であり、様々な求電子剤を用いることにより多様な置換基R<sup>3</sup>を導入することが可能である点が挙げられる。求電子剤としては、ハロゲン化アルキルやカルボニル化合物などの通常の炭素求電子剤の他、IC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I、I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、ICl、NIS、NBS、BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br、BrCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>Br、またはBrF<sub>2</sub>CCF<sub>2</sub>Brなどの求電子性ハロゲン化剤、あるいはMe<sub>3</sub>SnCl、Bu<sub>3</sub>SnCl、Ph<sub>3</sub>SnCl、R<sub>3</sub>SiCl、R<sub>2</sub>Si(OR)Cl、RSi(OR)<sub>2</sub>Cl、Si(OR)<sub>3</sub>Cl、R<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>、RSiF<sub>3</sub>、B(OR)<sub>3</sub>、(iPrO)B(-OCMe<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>O-)、C<sub>1</sub>B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、ZnBr<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、またはZnCl<sub>2</sub>(tmen)などの求電子性メタル化剤などが代表例として挙げられる(但し、Rは、アルキル基またはアリール基)。また、フッ化アリールなどの

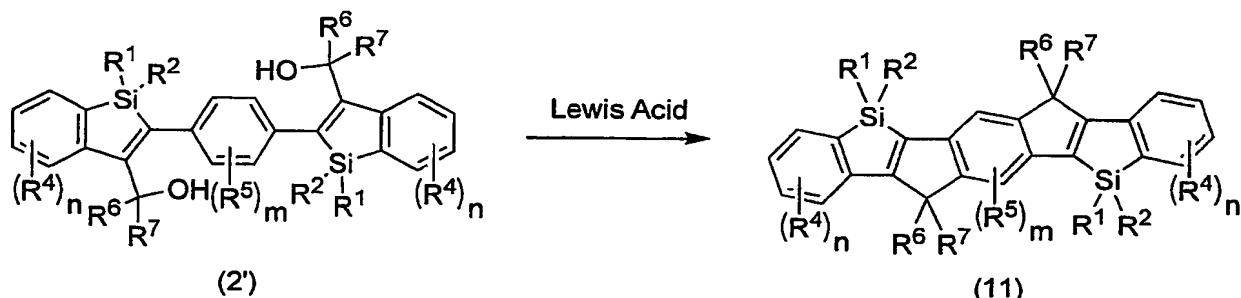
フッ素化合物を用いることにより、直接、アリール基や複素環基やフッ素置換アルキル基の導入も可能である。

## 【0095】

下記の各反応式に示すように、また、式(2')から式(11)へ、式(4')から式(12)へ、式(14)から式(15)へ、式(17)から式(18)へのそれぞれの変換は、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BAr}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{EtAlCl}_2$ 、 $\text{Et}_2\text{AlCl}$ などの通常のルイス酸 (Lewis Acid) を用いることで達成できる。

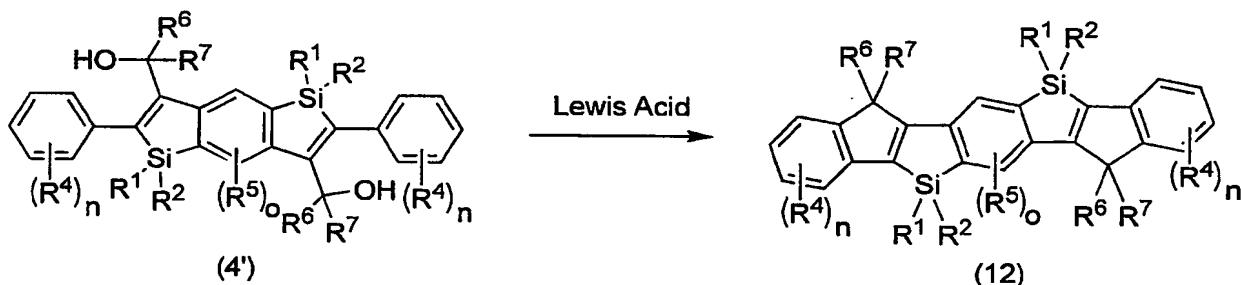
## 【0096】

## 【化22】



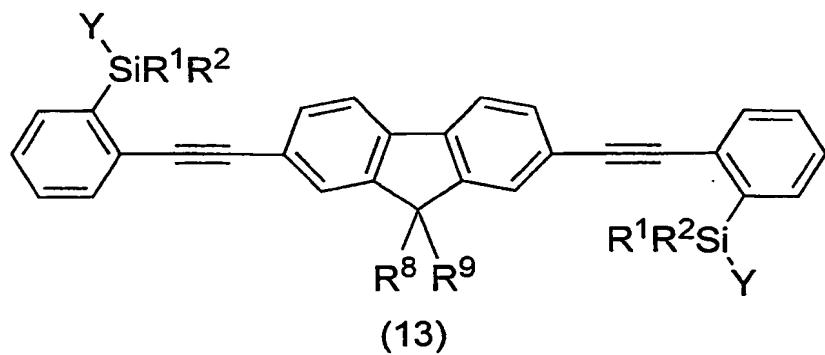
## 【0097】

## 【化23】

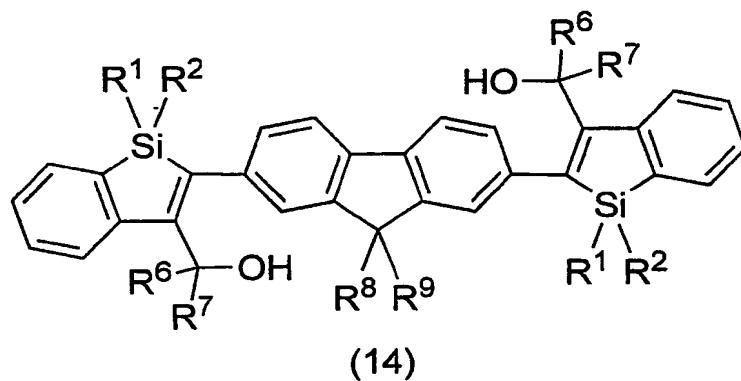


## 【0098】

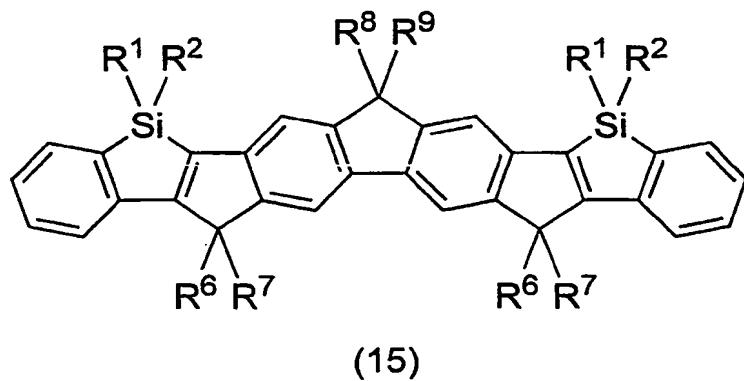
【化24】



↓  
 1) reductant  
 2)  $R^6R^7C=O$

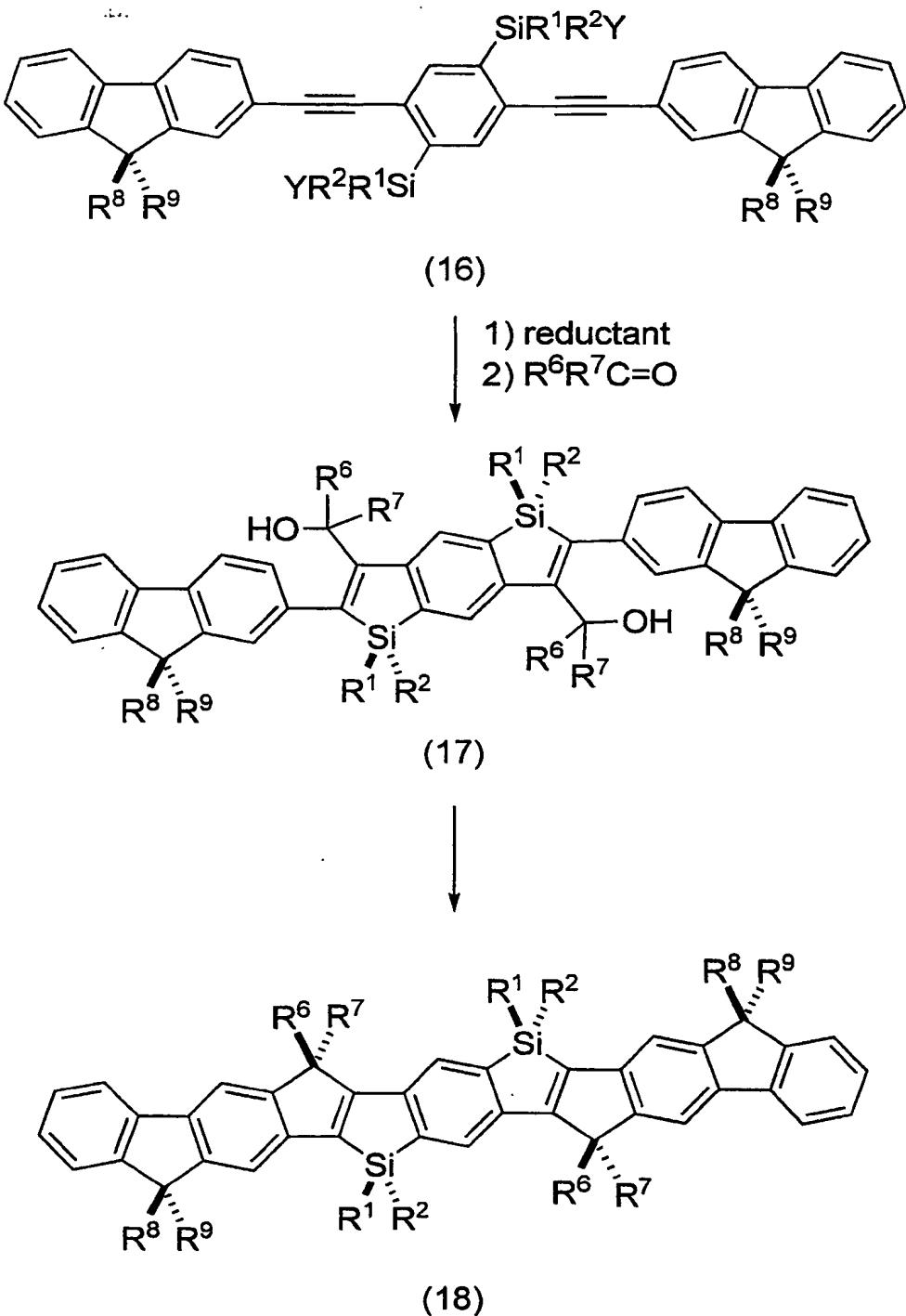


Lewis acid



【0099】

## 【化25】



## 【実施例】

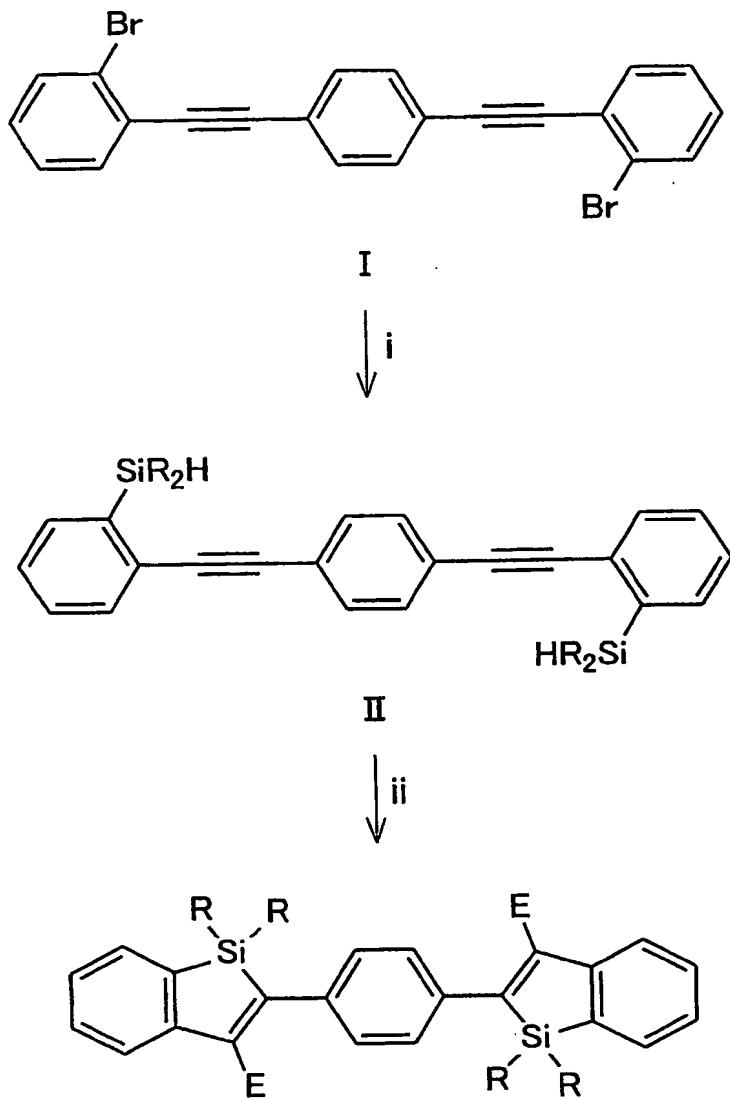
## 【0100】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために各実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0101】

(実施例1)

## 【0102】

【化26】  
スキーム1

$\text{VIIa} (\text{E}=\text{H}, \text{R}=\text{Me})$   
 $\text{VIIb} (\text{E}=\text{Me}, \text{R}=\text{Me})$   
 $\text{VIIc} (\text{E}=\text{SiMe}_2\text{H}, \text{R}=\text{Me})$   
 $\text{VId} (\text{E}=\text{BPin}, \text{R}=\text{Me})$

## 【0103】

最初に、合成中間体である 1,4-Bis[(2-dimethylsilylphenyl)ethynyl]benzene (II) の合成法について、合成の上記スキーム 1 を参照しながら以下に示した。まず、1,4-Bis[(2-bromophenyl)ethynyl]benzene (I) (7.01 g, 16.07 mmol) の THF 溶液 (150 mL) に tert-ブチルリチウムのペンタン溶液 (1.44 M, 46.0 mL, 66.24 mmol) を  $-78^{\circ}\text{C}$  で滴下した。1 時間、温度を  $-78^{\circ}\text{C}$  に保ったまま攪拌した後、chlorodimethylsilane (7.4 mL, 66.63 mmol) をシリジンで加え、ゆっくりと室温まで昇温しながら 22 時間攪拌した。

## 【0104】

減圧下で溶媒を留去し、エーテルを加え、不溶物をろ過により取り除いた。ろ液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 hexane/ethyl acetate, 100/1,  $R_f = 0.38$ ) で分離精製することにより、目的化合物である合成中間体 (II) (6.06 g, 15

35 mmol))を収率96%で得た。

【0105】

合成中間体(II)の物性は以下の通りであった。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.48 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 12H), 4.65 (m,  $J$  = 2.7 Hz, 2H), 7.37 (m, 4H), 7.54 (s, 4H), 7.58 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.87, 91.88, 92.12, 123.24, 127.76, 128.48, 129.23, 131.32, 131.93, 134.74, 140.19.

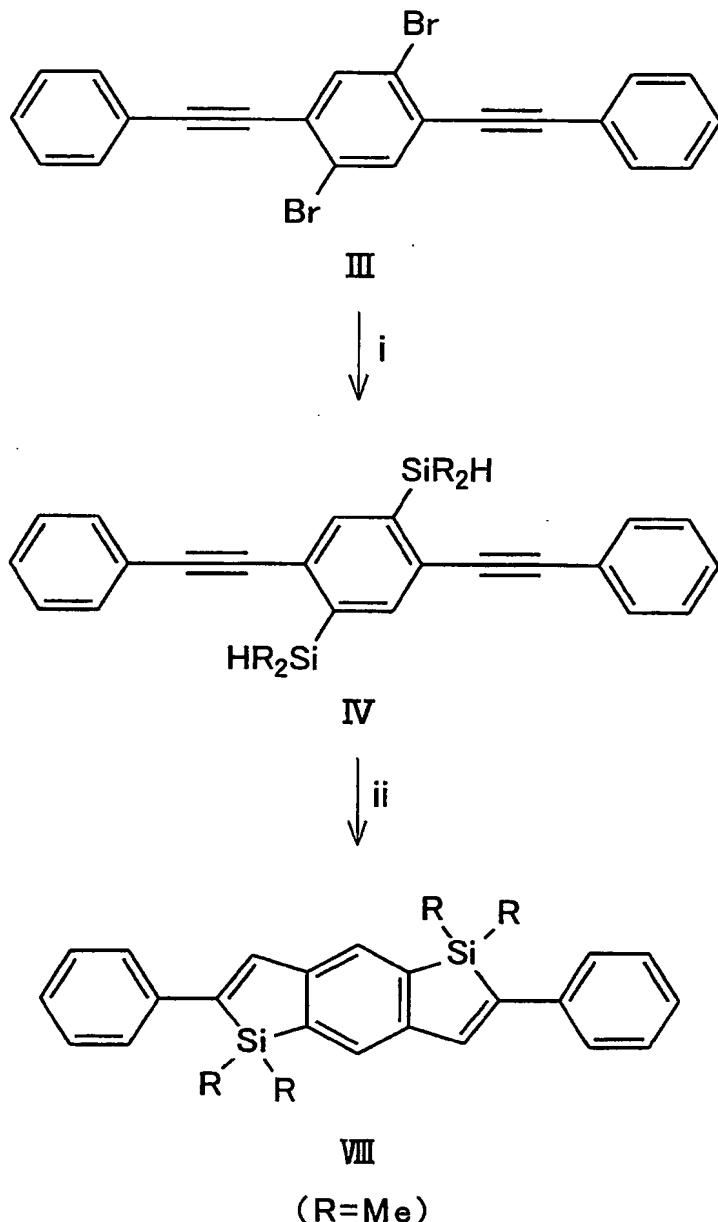
なお、上記スキーム1に示した、反応を示す下向きの矢印の脇にそれぞれ付記した、iとiiとは、以下に それぞれ示す各溶媒や各反応条件の略称である。iは、1)  $n\text{-BuLi}$  or  $t\text{-BuLi}$ , 2)  $\text{HMMe}_2\text{SiCl}$ を示し、iiは、1)  $\text{LiNaph}$ ,  $\text{THF}$ , 室温(rt)で5分間、2) electrophile or  $\text{NH}_4\text{Cl}$ を示す。それらの各略称は、以下の各スキーム2および3においても同様である。

【0106】

(実施例2)

【0107】

【化27】  
スキーム2



## 【0108】

次に、他の合成中間体である1,4-Bis(phenylethynyl)-2,5-bis(dimethylsilyl)benzene (IV) の合成法について上記スキーム2を参照しながら以下に示した。まず、2,5-Bis(p-phenylethynyl)-1,4-dibromobenzene (III) (1.00 g, 2.29 mmol) のT H F 溶液(20 mL) にtert-ブチルリチウムのペンタン溶液(1.45 M, 6.4 mL, 9.28 mmol)を-78℃で滴下した。1時間、温度を-78℃に保ったまま攪拌した後、chlorodimethylsilane (7.4 mL, 66.63 mmol)をシリングで加え、ゆっくりと室温まで昇温しながら8時間攪拌した。

## 【0109】

その後、減圧下で溶媒を留去し、エーテルを加え、不溶物をろ過により取り除いた。ろ液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒hexane/ethyl acetate, 100/1,  $R_f = 0.50$ )で分離精製することにより、目的化合物である合成中間体 (IV) (0.75 g, 1.90 mmol)を収率83%で得た。

## 【0110】

合成中間体 (IV) の物性は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.48 (d,  $J$  = 3.6 Hz, 12H), 4.63 (m,  $J$  = 3.6 Hz, 2H), 7.37 (m, 6H), 7.55 (m, 4H), 7.73 (s, 2H)

(実施例 3)

【0111】

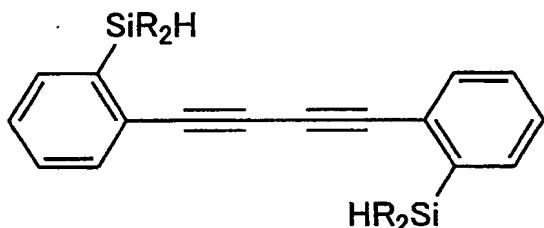
【化28】

スキーム3



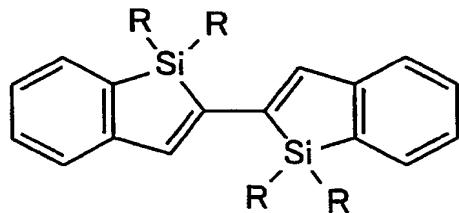
V

↓ i



VI

↓ ii



IX

(R=Me)

【0112】

続いて、さらに他の合成中間体である 1,4-Bis(2-dimethylsilylphenyl)-1,3-butadiyne (VI) の合成法について上記スキーム 3 を参考しながら説明する。まず、1,4-Bis(2-bromophenyl)-1,3-butadiyne (7.00 g, 19.44 mmol) のエーテル溶液 (195 mL) に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 M, 26.0 mL, 41.6 mmol) を -78 ℃ で滴下した。1.5 時間、同じ温度で攪拌した後、chlorodimethylsilane (5.5 mL, 49.57 mmol) をシリンドリで加え、さらに 6 時間室温まで昇温しながら攪拌した。減圧下溶媒を留去し、得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 hexane,  $R_f$  = 0.53) で分離精製するこ

とにより、5.50 g (17.26 mmol)の目的化合物である合成中間体 (VI) を収率89%で淡黄色液体として得た。

【0113】

合成中間体 (VI) の物性は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)：δ 0.45 (d, J = 3.9 Hz, 12H), 4.56 (m, J = 3.6 Hz, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.56 (m, 4H).

(実施例4)

以下に、1,4-Bis(1,1-dimethyl-1H-1-silainden-2-yl)benzene (VII a) の合成法について前記スキーム1を参照しながら説明する。まず、リチウム(28 mg, 4.03 mmol)とナフタレン(519 mg, 4.05 mmol)の混合物をTHF中(4.5 mL)、室温で4時間攪拌し、リチウムナフタレニド溶液を調製した。この溶液に合成中間体 (II) (396 mg, 1.00 mmol)のTHF溶液(2 mL)を室温で加えた。5分間攪拌した後、ただちに飽和塩化アンモニウム溶液を加え、反応混合物をエーテルにより抽出した。

【0114】

得られた有機溶媒層を飽和食塩水で洗浄した後、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧下留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒CHCl<sub>3</sub>)で分離精製することにより、本発明に係る多環縮環型π共役有機材料である目的化合物 (VII a) (205 mg, 0.52 mmol)を収率52%で得た。

【0115】

目的化合物 (VII a) の物性は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)：δ 0.50 (s, 12H), 7.22 (m, 2H), 7.33 (m, 4H), 7.52 (s, 4H), 7.56 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)：δ -3.06, 124.34, 126.64, 126.95, 130.08, 131.73, 137.94, 138.34, 140.82, 144.91, 148.99.

(実施例5)

次に、1,4-Bis(1,1,3-trimethyl-1H-1-silainden-2-yl)benzene (VII b) の合成法について上記スキーム1を参照しながら説明する。リチウム(9 mg, 1.30 mmol)とナフタレン(166 mg, 1.30 mmol)の混合物をTHF中(2 mL)、室温で4時間攪拌し、リチウムナフタレニド溶液を調製した。この溶液に合成中間体 (II) (105 mg, 0.26 mmol)のTHF溶液(1 mL)を室温で加えた。5分間攪拌した後、ただちに-78℃に冷やし、ジメチル硫酸を加え、攪拌しながら4時間かけて室温まで温度を上げた。

【0116】

反応混合物に飽和塩化アンモニウム溶液を加えた後、クロロホルムにより抽出した。得られた有機溶媒層を飽和食塩水で洗浄した後、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧下留去した。得られた混合物にヘキサンを加え、不溶物をろ過により集めることにより、本発明に係る多環縮環型π共役有機材料である目的化合物 (VII b) (93 mg, 0.22 mmol)を収率83%で得た。

【0117】

目的化合物 (VII b) の物性は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)：δ 0.38 (s, 12H), 2.21 (s, 6H), 7.18 (s, 4H), 7.26 (m, 2H), 7.42 (m, 4H), 7.57 (d, J = 7.2 Hz, 2H).

(実施例6)

続いて、1,4-Bis(1,1-dimethyl-3-dimethylsilyl-1H-1-silainden-2-yl)benzene (VII c) の合成法について前記スキーム1を参照しながら説明する。

【0118】

上述の目的化合物 (VII b) の合成と同様に操作を行い、求電子剤としてジメチル硫酸の代わりにジメチルクロロシランを用いることにより、収率87%で本発明に係る多環縮環型π共役有機材料である目的化合物 (VII c) を得た。

【0119】

目的化合物 (VII c) の物性は以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)：δ 0.21 (d, J = 3.6 Hz, 12H), 0.35 (s, 12H), 4.38 (m, J = 4.0 Hz, 2H), 7.06 (s, 4H), 7.23 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.39 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.60 (t, 4H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)：

$\delta$  -4.23, -2.63, 124.98, 126.01, 126.73, 129.90, 131.82, 138.28, 140.62, 152.61, 153.80, 163.93.

(実施例7)

以下に、1,4-Bis[1,1-dimethyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolanyl)-1H-1-silainden-2-yl]benzene (VII d) の合成法について前記スキーム1を参照しながら説明する。

【0120】

前述の目的化合物 (VII b) の合成と同様に操作を行い、求電子剤としてジメチル硫酸の代わりに1-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolaneを用いることにより、収率43%で本発明に係る多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料である目的化合物 (VII d) を得た。

【0121】

目的化合物 (VII d) の物性は以下の通りであった。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  0.36 (s, 12H), 1.30 (s, 24H), 7.18 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.26 (s, 4H), 7.34 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 6.8 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  -3.86, 24.95, 83.93, 124.72, 126.16, 127.10, 130.00, 131.67, 138.20, 140.09, 151.58, 158.89.  $^{29}\text{Si}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  5.20

(実施例8)

次に、1,1,5,5-Tetramethyl-2,6-diphenyl-1,5-dihydro-1,5-disila-s-indacene (VII I) の合成法について前記スキーム2を参照しながら説明する。

【0122】

リチウム(15.2 mg, 2.19 mmol)とナフレタレン(280.2 mg, 2.19 mmol)の混合物をTHF中(2 mL)、室温で4時間攪拌し、リチウムナフタレニド溶液を調製した。この溶液に化合物 (IV) (200.0 mg, 0.51 mmol)のTHF溶液(1.5 mL)を室温で加えた。

【0123】

5分間攪拌した後、ただちに飽和塩化アンモニウム溶液を加えた。反応混合物をエーテルにより抽出し、得られた有機溶媒層を飽和食塩水で洗浄した後、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧下留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒hexane/ethyl acetate, 100/1, R<sub>f</sub> = 0.20)で分離精製することにより、本発明に係る多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料である目的化合物 (VIII) (177.7 mg, 0.45 mmol)を収率90%にて得た。

【0124】

目的化合物 (VIII) の物性は以下の通りであった。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  0.51 (s, 12H), 7.26 (m, 2H), 7.38 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 7.52 (m, 6H), 7.60 (s, 2H).

(実施例9)

続いて、1,1,1',1'-Tetramethyl-bi(1H-1-silainden-2-yl) (IX) の合成法について前記スキーム3を参照しながら説明する。

【0125】

リチウム(12 mg, 1.73 mmol)とナフレタレン(222 mg, 1.73 mmol)の混合物をTHF中(2.5 mL)、室温で4時間攪拌し、リチウムナフタレニド溶液を調製した。この溶液に前述の合成中間体 (VI) (130 mg, 0.41 mmol)のTHF溶液(1 mL)を室温で加えた。5分間攪拌した後、ただちに飽和塩化アンモニウム溶液を加えた。

【0126】

反応混合物をエーテルにより抽出し、得られた有機溶媒層を飽和食塩水で洗浄した後、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧下留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒hexane, R<sub>f</sub> = 0.24)で分離精製することにより、本発明に係る多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料である目的化合物 (IX) (45 mg, 0.14 mmol)を収率34%で得た。

【0127】

目的化合物 (IX) の物性は以下の通りであった。 $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  0.47 (s, 12H), 7.12 (s, 2H), 7.25 (m, 6H), 7.52 (d, J = 6.9 Hz, 2H).

このようにして得られた化合物は、いずれも強い蛍光を示した。例えば、T H F 中において、各化合物 (IX) 、 (VIIa) 、 (VIII) は、それぞれ、364 nm、375 nm、398 nmに吸収極大を示し、また、417 nm、437 nm、445 nmにそれぞれ蛍光を示した。その蛍光量子収率は順番に0.49 (anthracene) 、0.86 (9,10-diphenylanthracene) 、0.73 (perylene) という値であった。なお、上記のかっこ中は、蛍光量子収率を求めるのに用いた標準物質を示す。

【0128】

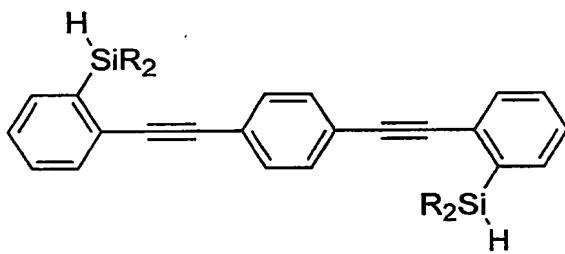
(実施例10)

次に、以下に示すスキーム4を用いて、目的化合物 (VIIe) の合成例を、ジオール体の典型的な合成例として説明する。

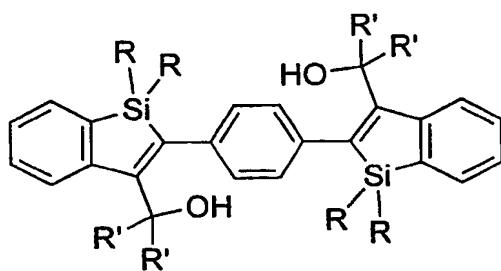
【0129】

【化29】

## スキーム4



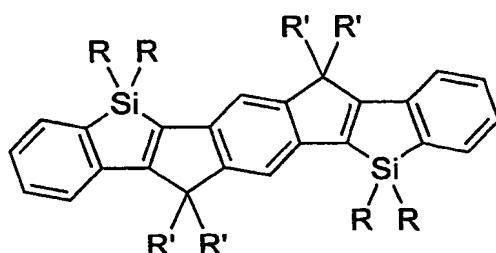
↓ i



VIIe (R=Me, R'=Ph) 84%

VIf (R=Hexyl, R'=Ph) 80%

↓ ii



Xe (R=Me, R'=Ph) 96%

Xf (R=Hexyl, R'=Ph) 89%

## 【0130】

まず、リチウム(22.7 mg, 3.26 mmol)とナフレタレン(0.417 g, 3.26 mmol)の混合物をTHF中(2.5 mL)、室温で4時間攪拌し、リチウムナフタレニド溶液を調製した。この溶液に対し、上記混合物の約1/4モル量の化合物(II)(0.300 g, 0.76 mmol)のTHF溶液(2 mL)を室温で加えた。室温にて5分間攪拌した後、ベンゾフェノン(0.595 g, 3.26 mmol)を室温で加え、10分間攪拌した後、反応混合物に飽和塩化アンモニウム溶液を加え、エーテルにより抽出した。

## 【0131】

得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧下留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane/AcOEt 10/1, R<sub>f</sub> = 0.10)により精製することにより、目的化合物(VIIe) 0.487 g (0.64 mmol)を白色固体として収率84%で得た。

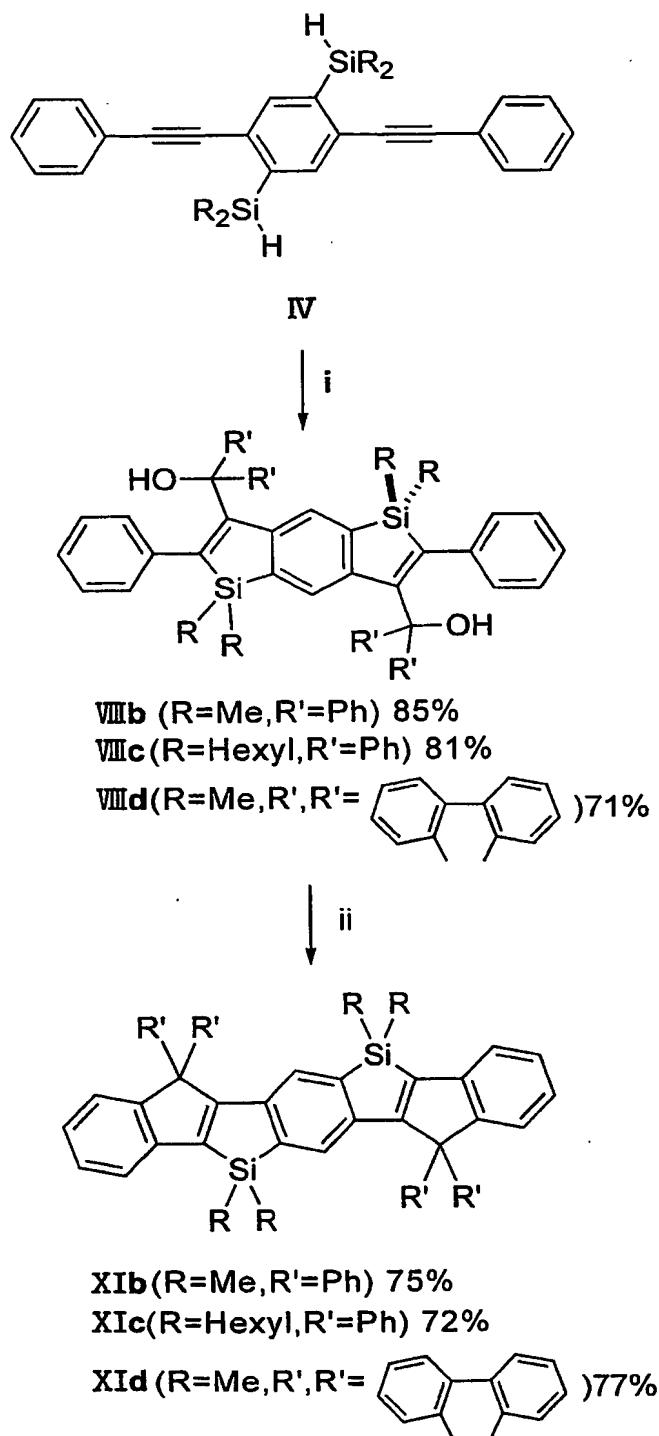
## 【0132】

得られた目的化合物(VIIe)の各物性値を以下に示す。Mp. 295-297°C. <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)。δ 0.28 (s, 12H), 2.99 (s, 2H), 6.53 (s, 4H), 6.90-7.12 (m, 6H), 7.19-7.23 (m, 12H), 7.32-7.36 (m, 8H), 7.52 (d, J = 6.9 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (67.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ -4.53, 83.14, 125.63, 126.05, 127.38, 127.56, 127.99, 128.28, 129.09, 131.21, 137.48, 138.45, 145.68, 147.48, 149.62, 153.49. Elemental Anal. Cal. for C<sub>52</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, C, 82.28; H, 6.11; Found; C, 82.10, H, 6.23.

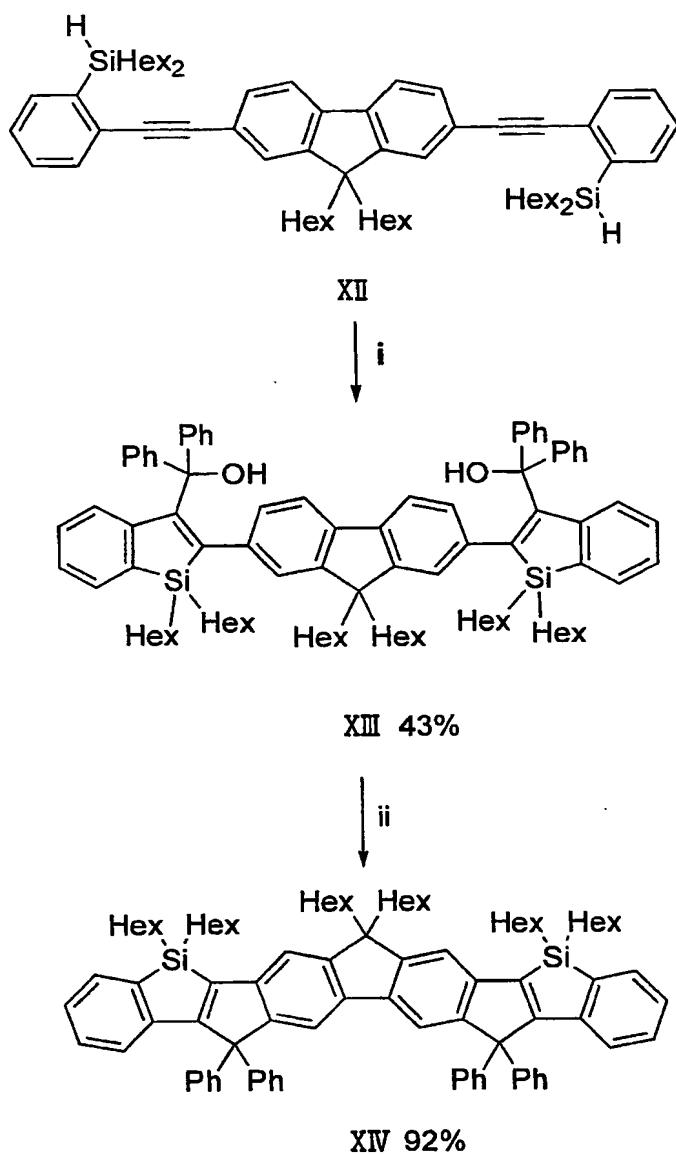
## (実施例11)

次に、上記スキーム4、および以下の各スキーム5ないし7を用いて、他の各目的化合物(VIIf, VIIIb, VIIIc, VIIId, XIII, XVI)の合成例を、ジオール体の合成の他の各例として説明する。

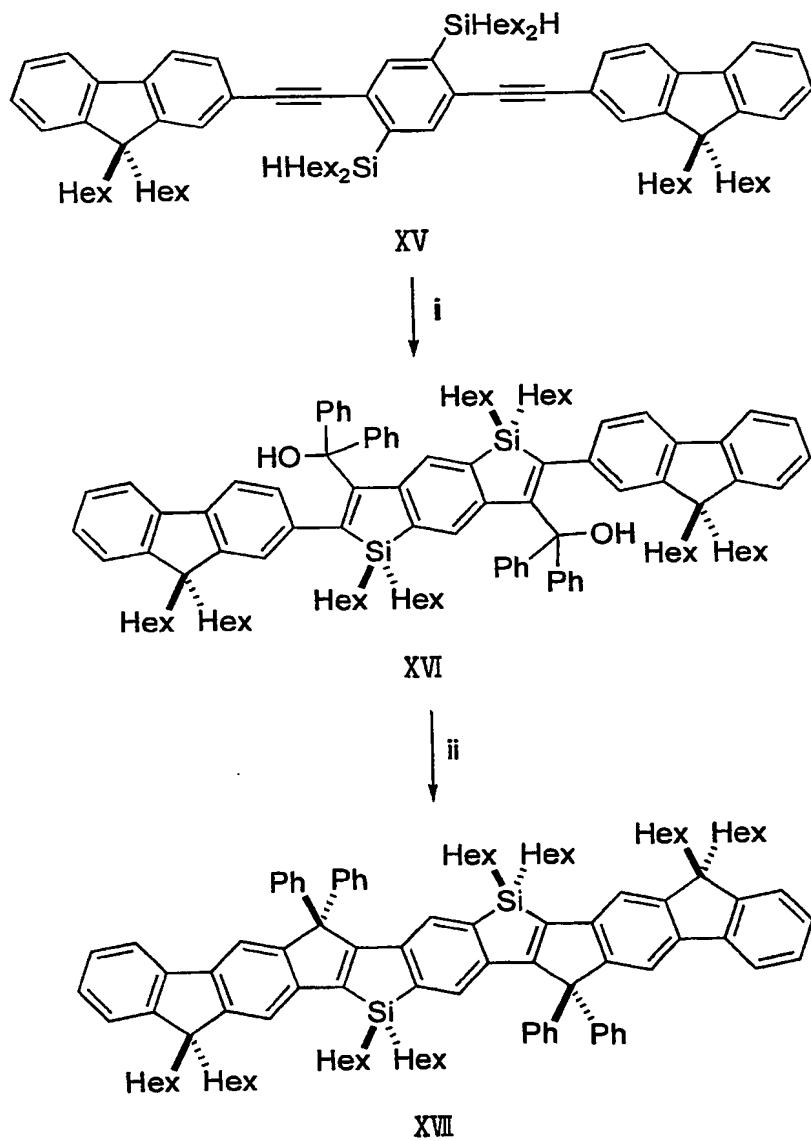
## 【0133】

【化30】  
スキーム5

【0134】

【化31】  
スキーム6

【0135】

【化32】  
スキーム7

## 【0136】

以下、各目的化合物 (VIIIf, VIIIb, VIIIc, VIIIId, XIII, XVI) は、上述の目的化合物 (VIIe) の合成と同様の手法によりそれぞれ合成した。それらの各物性値を以下に示す。

## 【0137】

目的化合物VIIIf: 収率80 %, 黄色固体.  $^1\text{H}$  NMR (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.71-0.88 (m, 20H), 1.20-1.40 (m, 32H), 2.98 (s, 2H), 6.57 (s, 4H), 6.85 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 6.97 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.07 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 7.20-7.23 (m, 12H), 7.35-7.38 (m, 8H), 7.49 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (67.8MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  12.61, 15.13, 23.75, 24.89, 32.56, 34.25, 84.45, 126.59, 127.30, 128.46, 128.77, 129.12, 129.54, 130.09, 132.63, 137.93, 139.56, 146.80, 147.38, 151.81, 156.68.

目的化合物VIIIb: 収率85 %, 白色固体.  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  0.03 (s, 12H), 3.02 (s, 2H), 6.71 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 4H), 6.94 (s, 2H), 6.96-7.06 (m, 6H), 7.20-7.24 (m, 10H), 7.33-7.36 (m, 10H).  $^{13}\text{C}$  NMR (67.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  -4.98, 83.23, 125.02, 126.17, 127.23, 127.79, 128.15, 128.31, 129.81, 139.49, 140.98, 145.97, 146.80, 147.50, 153.84.

目的化合物VIIc: 収率81%, 黄色固体.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.70-0.85 (m, 8H), 0.91 (t,  $J$  = 7.08), 1.20-1.28 (m, 32H), 3.14 (s, 2H), 6.81 (t,  $J$  = 7.08, 2H), 6.92-7.13 (m, 20H), 7.53 (s, 2H), 7.63 (d,  $J$  = 7.32, 8H).  $^{13}\text{C}$  NMR (67.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  12.20, 15.01, 23.58, 24.68, 32.51, 33.98, 84.60, 126.26, 127.25, 128.73, 129.30, 129.56, 132.18, 139.13, 143.02, 147.03, 147.74, 148.65, 157.13. Elemental Anal. Cal. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{86}\text{O}_2\text{Si}_2$ , C, 83.18; H, 8.34; Found; C, 83.31, H, 8.30.

目的化合物VIIId: 収率71%, 黄色固体.  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -0.13 (s, 12H), 6.23 (s, 2H), 7.18-7.24 (m, 10H), 7.30-7.40 (m, 12H), 7.72 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -5.73, 86.54, 120.31, 123.93, 125.41, 125.86, 126.69, 128.36, 128.47, 129.33, 140.13, 140.27, 141.98, 144.39, 148.12, 148.36, 148.89. HRMS(EI): 754.2749 ( $\text{M}^+$ ), Cal. For  $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}_2$ : 754.2723.

目的化合物XIII: 収率43%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.81 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 8H), 0.88 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 12H), 1.02 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 8H), 1.13-1.26 (m, 38H), 1.40-1.50 (m, 4H), 1.55-1.67 (m, 4H), 1.82 (br, 4H), 6.91 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.95 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 7.02-7.15 (m, 16H), 7.20 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.25 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.50 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 7.70 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 8H).  $^{13}\text{C}$  NMR (67.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  12.58, 14.89, 14.96, 23.60, 24.84, 25.13, 31.00, 32.52, 32.80, 34.16, 37.92, 41.54, 55.78, 84.86, 120.90, 121.71, 126.21, 126.60, 128.84, 129.68, 130.17, 132.71, 137.94, 139.65, 141.74, 147.20, 151.82, 152.18, 157.74.

### (実施例 1 2)

続いて、ルイス酸を用いたジオール体からの環化反応(スキーム 4 参照)を用いた典型的な合成例について、目的化合物Xeにより説明する。

### 【0138】

まず、化合物VIIe (0.248 g, 0.330 mmol)の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (35 mL)溶液に $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (90 mL)を室温で加え、15分攪拌した。反応混合物に水を加えた後、有機層をエーテルにより抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水 $\text{MgSO}_4$ で乾燥し、ろ過後、溶媒を減圧下留去した。得られた混合物をヘキサンにより洗浄した後、減圧下乾燥することにより、0.226 g (0.313 mmol)の目的化合物Xeを黄色固体として収率96%で得た。

### 【0139】

以下に、得られた目的化合物Xeの各物性値を示す。 $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.38 (s, 12H), 6.98-7.06 (m, 8H), 7.14-7.24 (m, 12H), 7.30-7.35 (m, 8H), 7.44 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (67.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.83, 66.65, 118.13, 123.27, 125.94, 126.57, 128.10, 129.11, 129.20, 131.10, 142.05, 142.37, 142.42, 144.55, 145.72, 157.18, 170.25.

### (実施例 1 2)

以下、目的化合物Xf、XIb、XIc、XIId、XIV、XVIIを、上述の目的化合物Xeの合成と同様の手法によりそれぞれ合成した(各スキーム 4 ないし 7 を参照)。それらの各物性値を以下に示す。

### 【0140】

目的化合物Xf: 収率89%, 黄色固体.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.77-0.80 (m, 12H), 0.90-0.95 (m, 8H), 1.10-1.20 (m, 24H), 1.27-1.34 (m, 8H), 7.06 (m, 8H), 7.18-7.24 (m, 10H), 7.30-7.35 (m, 10H), 7.45 (m, 2H).

目的化合物XIb: 収率75%, 黄色固体. Mp. 202-204°C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.34 (s, 12H), 7.06-7.10 (m, 2H), 7.16-7.25 (m, 16H), 7.30-7.33 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -4.28, 67.20, 121.86, 124.39, 125.58, 126.68, 127.08, 127.11, 128.07, 128.97, 142.41, 142.53, 143.75, 144.89, 157.49, 171.10.

目的化合物XIc: 収率72%, 黄色固体.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.76-0.90 (m, 20H), 1.08-1.30 (m, 32H), 7.07 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.16-7.24 (m, 16H), 7.26-7.35 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.71, 14.02, 22.49, 24.07, 31.33, 32.84, 67.07, 122.08, 124.24, 125.40, 126.58, 127.10, 127.92, 127.98, 128.94, 142.34,

143.81, 144.22, 157.59, 171.94. Elemental Anal. Cal. for  $C_{72}H_{82}Si_2$ , C, 86.17; H, 8.24; Found; C, 85.89, H, 8.19.

目的化合物XId: 収率77%, 黄色固体.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.21 (s, 12H), 6.08 (s, 2H), 6.61 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 0.76 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 4H), 6.92 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.06 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 7.21 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.34-7.38 (m, 6H), 7.89 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 4H).

目的化合物XIV: 収率92%, 黄色固体.  $^1H$  NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.74-0.82 (m, 18H), 1.04-1.28 (m, 36H), 1.38-1.44 (m, 8H), 1.97 (m, 4H), 7.0-7.1 (m, 6H), 7.17-7.34 (m, 22H), 7.43-7.48 (m, 4H).

目的化合物XVII: 黄色固体.  $^1H$  NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.70-0.75 (m, 32H), 0.89-0.95 (m, 8H), 1.00-1.21 (m, 48H), 1.32-1.37 (m, 8H), 1.92-1.98 (m, 8H), 7.18-7.28 (m, 22H), 7.32-7.36 (m, 8H), 7.53 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 2H), 7.61 (s, 2H).

また、図1に、前述の各目的化合物Xe、Xibと、比較のための比較化合物Comp. とにおける、吸収極大波長と、それらの蛍光特性を調べた結果をそれぞれ示す。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0141】

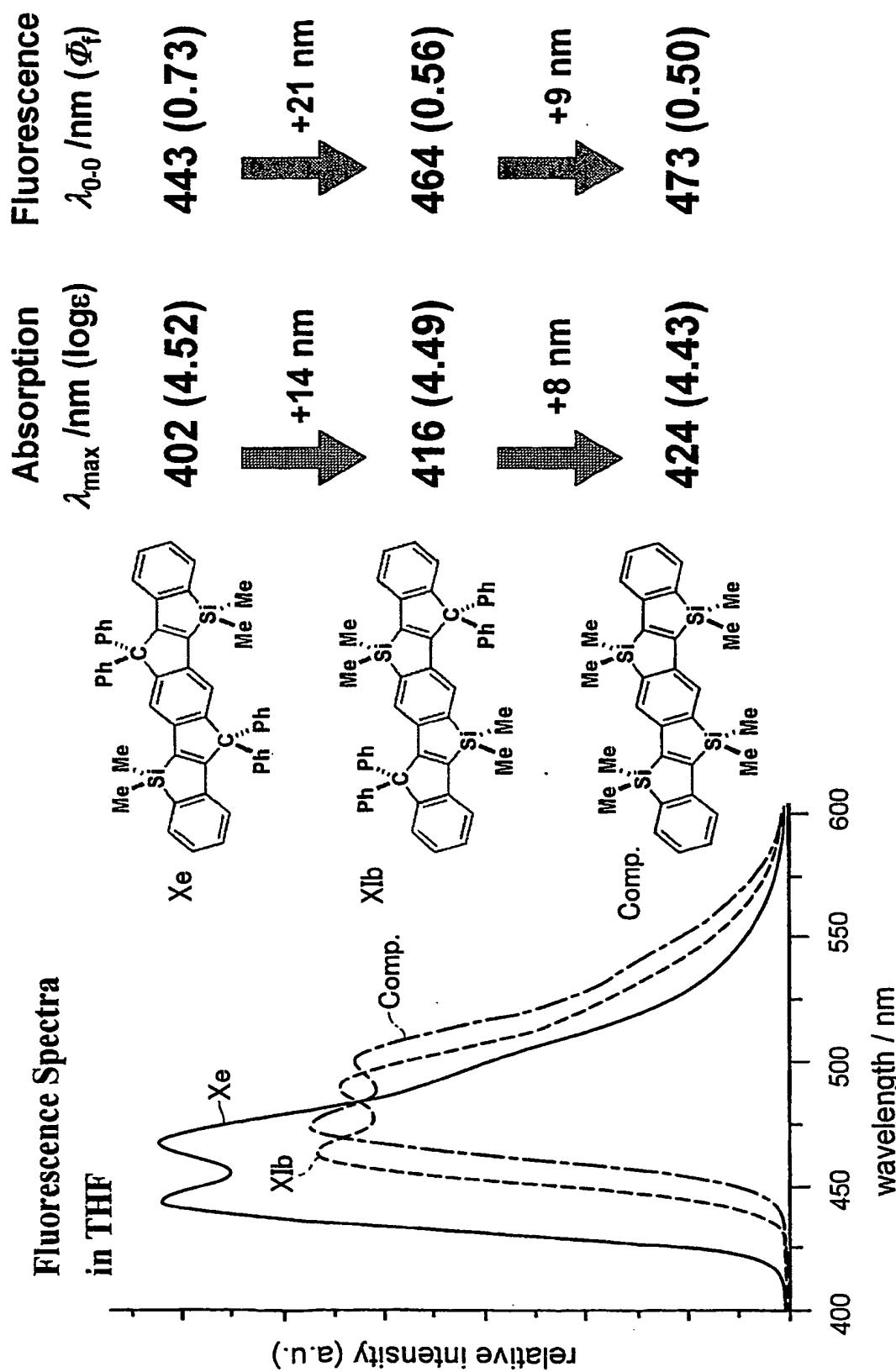
本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、発光材料や電荷輸送材料として使用可能な新規な化合物であり、また、高発光効率や、高電荷輸送効率を発揮できるから、ELなどの分野に好適に利用できる。また、本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体および多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造に好適に使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0142】

【図1】本発明に係る多環縮環型  $\pi$  共役有機材料である、各目的化合物Xe、Xibと、比較のための比較化合物Comp. とにおける、吸収極大波長と、それらの蛍光特性を調べた結果をそれぞれ示すグラフである。

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】要約書

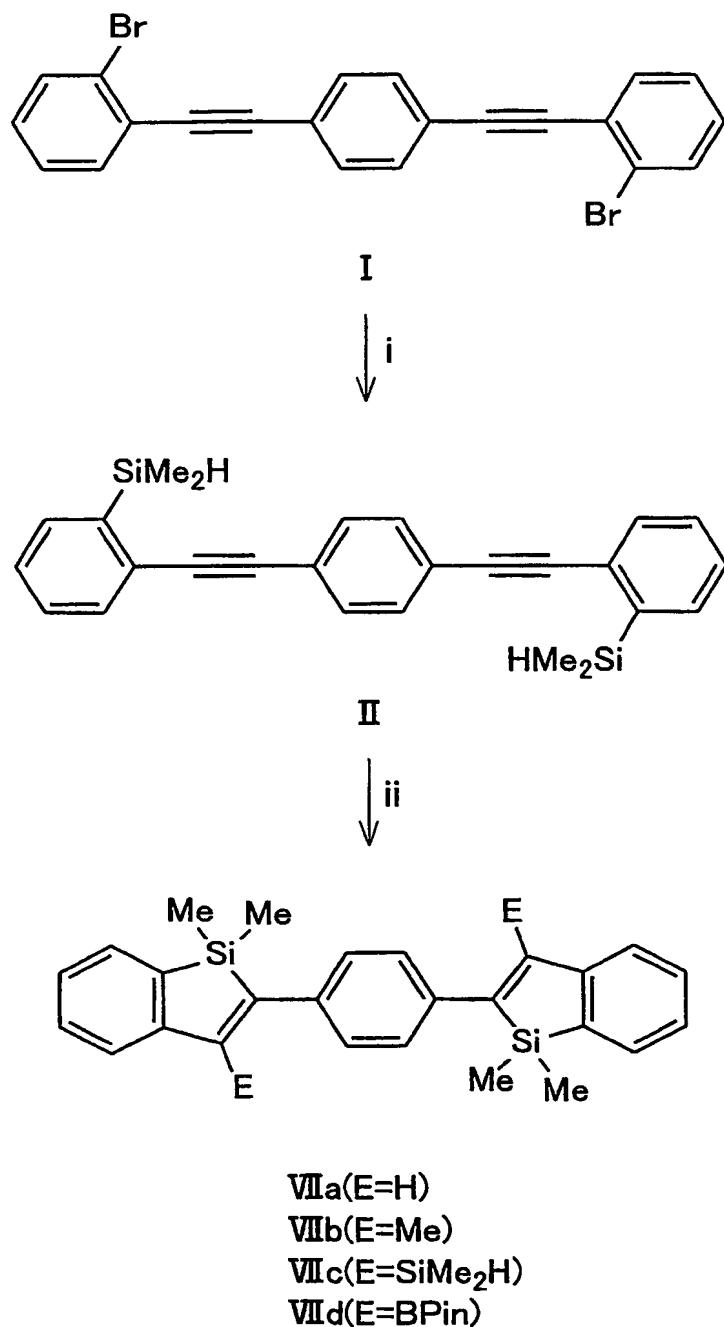
【要約】

【課題】発光特性電荷輸送特性に優れた多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、その合成中間体およびそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】下記のスキーム 1 に示すように、出発原料 (I) を、

【化 1】

## スキーム 1



有機金属塩基によりジメタル化した後、有機ケイ素試薬で捕捉すること (i: 1)  $n$ -BuLi or  $t$ -BuLi, 2)  $HMe_2SiCl$  により、合成中間体 (II) を得、続いて、上記合成中間体を、金属還元剤との反応により分子内還元的環化反応を進行させてジアニオン中間体を生成した後、ジアニオン中間体を求電子剤で捕捉すること (ii: 1)  $LiNaph$ , THF, rt, 5 min; 2) electrophile or  $NH_4Cl$  により得られる多環縮環型  $\pi$  共役有機材料 (VIIa ~ VIId)。

【選択図】なし

特願 2004-224771

出願人履歴情報

識別番号 [503360115]

1. 変更年月日 2004年 4月 1日

[変更理由] 名称変更

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
氏名 独立行政法人科学技術振興機構